UNTERSUCHUNG DER THERMISCHEN BEWEGUNGEN IN TEILKRISTALLINEN POLYMEREN MIT HILFE DER RÖNTGENWEITWINKEL- UND DER DIFFUSEN RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

JÜRGEN CSOMOR
aus Berlin

Marburg/Lahn 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNTERSUCHUNG DER THERMISCHEN BEWEGUNGEN IN TEILKRISTALLINEN POLYMEREN MIT HILFE DER RÖNTGENWEITWINKEL- UND DER DIFFUSEN RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

JÜRGEN CSOMOR

aus Berlin

Marburg/Lahn 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am:	25.4.1979
Tag der mündlichen Prüfung:	11.5.1979
Berichterstatter:	Prof.Dr. W.Ruland
Mitberichterstatter:	Prof.Dr. W.Heitz

Für Elke

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0005

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1975 bis 1978 im Fach Polymere des Fachbereichs Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Herrn Prof.Dr. W.Ruland, der diese Arbeit ermöglichte und durch wertvolle Anregungen und Diskussionen gefördert hat, gilt mein herzlicher Dank.

Besonders möchte ich Herrn Dr. W.Wiegand für seine vielen Hinweise und Ratschläge während unserer gemeinsamen Zeit im Fach Polymere danken.

Allen Mitarbeitern des Hauses, die durch ihre tatkräftige Unterstützung zum Gelingen der Arbeit beitrugen, danke ich vielmals.

Mein Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Thermische Bewegungen in teilkristallinen Polymeren	3
2.1	Einfluß von Struktur und thermischer Bewegung auf die diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung	7
2.2	Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von Gitterkonstanten aus Röntgenweitwinkel-Reflexen	11
2.3	Einfluß von Wärmebewegung von Kettensegmenten auf die Integralintensität von Röntgenweitwinkel-Reflexen	13
3.	Experimentelles	15
3.1	Apparaturen	15
3.2	Meß- und Auswerteverfahren	16
4.	Probenmaterial	20
5.	Polyäthylen	21
5.1	Vorbemerkungen	21
5.2	Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung	24
5.3	Röntgenweitwinkelstreuung	27
5.4	Struktur und thermische Bewegungen in Polyäthylen	31
5.4.1	γ_3-Prozeß	35
5.4.2	γ_1-Prozeß	36
5.4.3	β-Prozesse	39
5.4.4	α_1-Prozeß	40
6.	Polyvinylidenfluorid	41
6.1	Vorbemerkungen	41
6.2	Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung	42
6.3	Röntgenweitwinkelstreuung	44
6.4	Struktur und thermische Bewegungen in PVF_2	46

Seite

6.4.1 β-Prozeß 46

6.4.2 α-Prozeß 47

7. Polytetrafluoräthylen 48

7.1 Vorbemerkungen 48

7.2 Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung 50

7.3 Röntgenweitwinkelstreuung 51

7.4 Dilatometrische Messungen an PTFE 53

7.5 Struktur und thermisches Verhalten von PTFE 54

7.5.1 γ- und α-Prozesse 54

8. Polyäthylentetrafluoräthylen 56

8.1 Vorbemerkungen 56

8.2 Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung 56

8.3 Röntgenweitwinkelstreuung 58

8.4 Dilatometrische Messungen 60

8.5 Dielektrische Messungen 61

8.6 Experimente zur Aufklärung des α-Prozesses in PETFE 62

8.6.1 Probenmaterial 62

8.6.2 Chemische Kettenstruktur von PETFE 62

8.6.3 Relative und absolute Kristallanteile von PETFE 64

8.6.4 Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung 67

8.6.5 Röntgenweitwinkelstreuung 69

8.6.6 Dilatometrische Messungen 70

8.6.7 Dielektrische Messungen 71

8.7 Struktur und thermische Bewegungen in PETFE 73

8.7.1 γ-Prozeß 76

8.7.2 β-Prozeß 77

8.7.3 β´-Prozeß 78

8.7.4 α-Prozeß 78

Seite

9. Mechanische Eigenschaften von warmverstreckten PETFE-Extrudaten 80

10. Zusammenfassung 83

11. Literaturverzeichnis 84

1. Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften von amorphen und teilkristallinen Polymeren werden wesentlich durch die thermischen Bewegungen der Kettensegmente bestimmt. Die Untersuchung von Art und Ausmaß dieser Bewegungen ist daher eine der Hauptaufgaben der Polymerphysik (1). Insbesondere sind es die mit diesen Bewegungen zusammenhängenden Relaxationsphänomene, die für das mechanische und dielektrische Verhalten von Polymeren von großer Bedeutung sind.

Eine Sonderstellung nehmen hierbei die teilkristallinen Polymeren ein, deren makroskopische Eigenschaften sowohl von den kristallinen als auch von den amorphen Bereichen bestimmt werden. Bei der Untersuchung dieser Polymere ist es daher wichtig, neben Methoden, die eine allgemeine Aussage über Bewegungsmechanismen und Relaxationsphänomene machen, solche Verfahren zu benutzen, die eine Zuordnung der untersuchten Phänomene zu den kristallinen oder amorphen Bereichen gestatten.

Hierzu sind röntgenographische Methoden besonders geeignet, da sie sowohl thermische Bewegungen als auch Ordnungszustände quantitativ erfassen können. Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS) haben gezeigt, daß diese Methode allgemein Aussagen über thermische Bewegungen und mittlere Ordnungszustände gestattet (2,3). Mit dieser Methode wurden bisher nur Änderungen von Bewegungsmechanismen im Bereich der glasigen Erstarrung untersucht. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diese Untersuchungen auf die Änderung von Bewegungsmechanismen in anderen Temperaturbereichen auszudehnen und durch temperaturabhängige Messungen der Röntgenweitwinkelstreuung (RWWS) zusätzliche Informationen zu erhalten, die eine Zuordnung der beobachteten Phänomene zu den kristallinen und amorphen Bereichen ermöglichen. Ergänzend werden einige dielektrische und dilatometrische Messungen durchgeführt.

Als teilkristalline Polymere wurden neben Polyäthylen (PE) Polytetrafluoräthylen (PTFE), Polyvinylidenfluorid (PVF_2) und das alternierende Copolymere aus

Äthylen und Tetrafluoräthylen (PETFE) für die Untersuchungen ausgewählt, weil besonders bei den fluorhaltigen Polymeren noch viele offene Fragen auf dem Gebiet der Bewegungsmechanismen bestehen.

2. Thermische Bewegungen in teilkristallinen Polymeren

Kühlt man kristallisierbare hochmolekulare Substanzen aus der Schmelze bis unter ihren Kristallisationsbereich ab, dann erhält man teilkristalline Polymere, in denen neben kristallinen noch amorphe Bereiche vorliegen. Innerhalb der kristallinen Domänen können zusätzlich Baufehler vorhanden sein. Die Ursachen dafür sind entweder Kristallisationshemmungen, wie wir sie von niedrigmolekularen Substanzen her kennen, oder Sequenzfehler entlang der Molekülketten, die eine störungsfreie Aneinanderlagerung der einzelnen Makromoleküle während des Kristallisationsprozesses verhindern.

Die Kettenmoleküle können in den teilkristallinen Festkörpern unterschiedliche Bewegungen ausführen, wobei Ausmaß und Art von der Kettenflexibilität, dem Ordnungszustand und der Temperatur abhängen. Von besonderem Interesse sind die Prozesse bei denen eine Änderung des Bewegungsmechanismus stattfindet; man bezeichnet diese Vorgänge als Übergangs- und Einfrierprozesse.
Bei den Übergangstemperaturen ändern sich die Bewegungsmoden kristalliner oder amorpher Kettenmoleküle, während der Einfrierprozeß seinem Wesen nach in amorphen Domänen stattfindet.
Die experimentelle Festlegung dieser Temperaturen und die Aufklärung der Bewegungsmechanismen kann grundsätzlich auf zwei Wegen erfolgen: Im ersten Fall nutzt man das Relaxationsverhalten von Molekülketten aus, im zweiten beobachtet man das Temperaturverhalten einer extensiven Größe wie Volumen, Enthalpie usw.. Die Relaxationserscheinungen beruhen auf Zeiteffekten, die sich einerseits nach einer einmaligen kurzen Störung eines sich im Gleichgewicht befindlichen Systems durch einen äußeren Störungsparameter als Ausgleichsvorgänge auf das neue Gleichgewicht und andererseits bei periodischer Beanspruchung als Abhängigkeit einer geeigneten Eigenschaft von der Frequenz erfassen lassen. Nach Illers (4) erfüllt der Einfrierprozeß die Bedingungen eines Relaxationsphänomens, deshalb ist eine Unterscheidung zwischen Übergangs- und Einfrierprozeß und damit eine Zuordnung zu den Anteilen, kristallin oder amorph, an Hand der Relaxationsspektren nicht ohne weiteres möglich.

Man erhält lediglich Hinweise auf das Vorliegen von verschiedenen Bewegungsarten im untersuchten Temperaturbereich. Werden die Messungen bei konstanter Temperatur und variierender Frequenz f durchgeführt, dann erhält man aus einer $\log f$ gegen $\frac{1}{T}$ Auftragung als zusätzliche Größe die Aktivierungsenergie $\Delta G^{\ddagger}$, deren Betrag von Art und Ausmaß der Bewegungen der Kettensegmente abhängt und die deshalb bei der Diskussion von Bewegungsmechanismen herangezogen wird (5). Weitere Informationen liefern die Untersuchungen von Relaxationserscheinungen in Abhängigkeit von der Morphologie der Polymeren; die untersuchten Proben werden gezielt modifiziert: chemisch durch Variation der Polymerisationsbedingungen, physikalisch durch Veränderung der Kristallisationsbedingungen (4).

Aus dem Temperaturverlauf einer extensiven Größe sollten demgegenüber Entscheidungen über das Auftreten eines Übergangs- oder Einfrierprozesses sofort möglich sein, da - wie Rehage (6) zeigte - die Einfriervorgänge keine Umwandlungen 2. Ordnung sind und auch nicht mit dem Formalismus einer solchen Umwandlung beschrieben werden können. Umwandlungen 2.Ordnung, z.B. Rotationsumwandlungen, sind daran erkennbar, daß am Umwandlungspunkt $T_{ü}$ in den V(T)-Kurven ein Knick und in der zweiten Ableitung der freien Energie G ein Sprung auftritt.

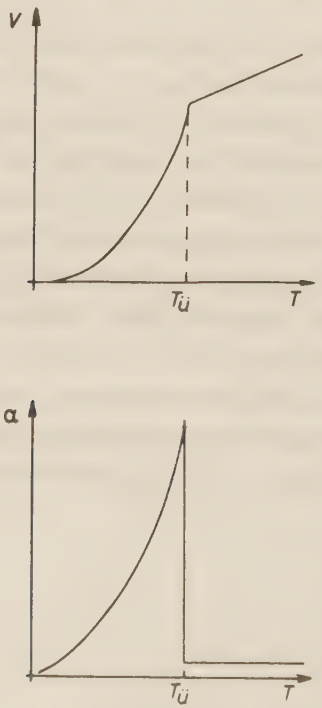


Abb.1:

Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs des Volumens V und der 1. Ableitung, dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α, bei einer Umwandlung 2. Ordnung.

Bei Einfriervorgängen treten ebenfalls in den V(T)-Funktionen Knicke und in den ersten Ableitungen bei T_E Sprünge auf, doch ist der Temperaturverlauf des Volumens anders, wie die folgenden Abbildungen zeigen (6).

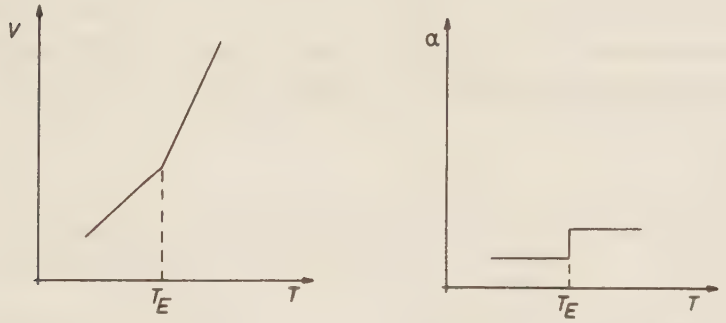


Abb. 2: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs von V und des Ausdehnungskoeffizienten α bei Einfriervorgängen.

Die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur $T_ü$ läßt sich bei einer Umwandlung 1. Ordnung durch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung beschreiben, analog dazu gelten für eine Umwandlung 2.Ordnung die von Ehrenfest abgeleiteten Gleichungen.

Rehage (6) hat gezeigt, daß der Einfriervorgang wegabhängig ist. So war es notwendig, bei der formalen Beschreibung solcher Vorgänge einen Ordnungsparameter ξ einzuführen und die Ehrenfestsche Gleichung um einen von ξ abhängigen Term zu erweitern.

Beim Einfrierprozeß handelt es sich um einen kinetisch kontrollierten Vorgang, der dann in einen thermodynamischen übergeht, wenn das Experiment lange genug dauert und damit dem System Gelegenheit gegeben wird, das Gleichgewicht einzustellen. In diesem Fall ist ξ konstant, der zusätzliche Term wird Null und die modifizierten Ehrenfest-Gleichungen gehen in die ursprünglichen über.

Der beschriebene unterschiedliche Temperaturverlauf einer extensiven thermodynamischen Größe für Übergangs- und Einfrierprozesse sollte eine Unterscheidung zwischen beiden erlauben; eine weitere Möglichlichkeit folgt aus der Tatsache, daß der Glasübergang ein kinetisch kontrollierter Vorgang ist und deshalb die Temperatur-

lage von T_G eine Funktion der Meßzeit und weiter davon abhängig ist, auf welchem Wege man den Glaspunkt erreicht. Bei den von uns untersuchten teilkristallinen Polymeren überlagern sich die Eigenschaften der amorphen und kristallinen Kettensegmente und die Temperaturkurve des Volumens setzt sich additiv aus zwei Anteilen zusammen.

Beim isobaren Abkühlen einer Polymerschmelze sollte man den in Abbildung 3 dargestellten Temperaturverlauf des Volumens erwarten.

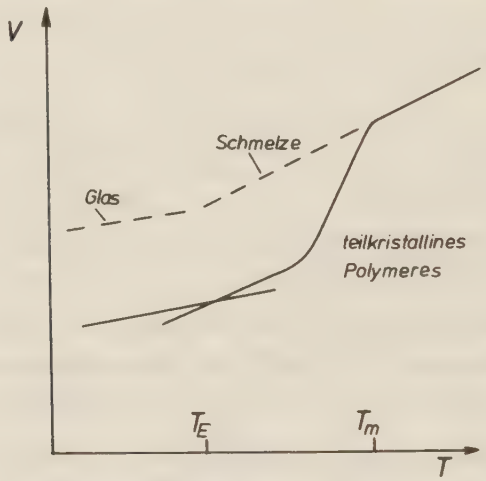


Abb.3: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs des Volumens V für ein teilkristallines Polymeres im Schmelz- und Einfrierbereich. Die gestrichelte Linie gibt den hypothetischen Verlauf von V(T) für ein amorphes Polymeres an.

Bei dilatometrischen Untersuchungen ist es zweckmäßig, neben dem Temperaturverlauf des Volumens die Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von der Temperatur zu bestimmen, da der Knick in den V(T)-Funktionen schwer oder gar nicht erkennbar ist, während die α(T)-Kurven eindeutige Aussagen zulassen.

Zum Schluß sei noch kurz auf ein Problem hingewiesen, das beim Vergleich der mit den unterschiedlichen Methoden gefundenen Übergangs- oder Einfriertemperaturen auftritt. Die Ergebnisse der verschiedenen Verfahren sind nur dann kommensurabel,

wenn die Zeit- und Frequenzabhängigkeit der Temperaturlage der Relaxationsprozesse berücksichtigt wurde. So ist ein Vergleich zwischen Methoden, die auf der Änderung des Ausdehnungskoeffizienten bei Änderungen von Bewegungen basieren und dynamischen Messungen nur dann sinnvoll, wenn letztere bei etwa 1 Hz durchgeführt oder auf diesen Wert extrapoliert wurden. Die Möglichkeit, den experimentellen Frequenzbereich innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs mit Hilfe der empirischen WLF-Gleichung (7) zu erweitern, sei hier nur angedeutet.

2.1 Einfluß von Struktur und thermischer Bewegung auf die diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung

Der Zustand eines makroskopischen Systems wird durch eine bestimmte Anzahl unabhängiger Zustandsgrößen beschrieben. Selbst wenn sich das System im Gleichgewicht befindet, fluktuieren die Zustandsvariablen um ihre zeitlichen Mittelwerte $\langle X \rangle$; diese Fluktuation Fl ist wie folgt definiert (2):

$$[2\text{-}1] \qquad Fl = \frac{\langle \Delta^2 X \rangle}{\langle X \rangle} = \frac{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}{\langle X \rangle} \quad ,$$

wobei $\langle \Delta^2 X \rangle$ die mittlere quadratische Schwankung ist.
Zur Berechnung dieser mittleren quadratischen Schwankungen macht man folgendes Gedankenexperiment: Man betrachtet innerhalb eines Gesamtsystems $A^{(o)}$ ein Teilsystem $A^{(1)}$ und bestimmt für dieses die Schwankungen $\langle \Delta^2 X \rangle$. Dabei wird die Umgebung des Subsystems $A^{(2)}$ als derart groß angesehen, daß sich bei einem Arbeits- oder Wärmeaustausch zwischen $A^{(1)}$ und $A^{(2)}$ der Druck P_o und die Temperatur T_o des Gesamtsystems nicht ändern. Fluktuiert innerhalb des Subsystems eine Zustandsgröße um ihren zeitlichen Mittelwert, so befinden sich die Systeme $A^{(1)}$ und $A^{(2)}$ nicht im Gleichgewicht und die Entropie des Gesamtsystems $S^{(o)}$ ändert sich um den Wert

$$[2\text{-}2] \qquad \Delta S^{(o)} = -\frac{\Delta G_o}{T_o} \quad .$$

Im Teilsystem $A^{(1)}$ verlaufen die Vorgänge dagegen reversibel und für die Änderung der freien Enthalpie G_o des Systems $A^{(o)}$ gilt

$$[2\text{-}3] \qquad G_o = \Delta\langle E\rangle - T_o \cdot \Delta S - P_o \cdot \Delta V \ .$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Zustandsgröße einen Wert x im Intervall zwischen $\langle x\rangle$ und $\langle x\rangle + \Delta x$ annimmt, ergibt sich aus der Anwendung des Boltzmannschen e-Satzes:

$$[2\text{-}4] \qquad P(x) \propto \exp(S.k_B) \ .$$

k_B ist die Boltzmann-Konstante und S die Entropie eines beliebigen Systems. Ersetzt man in Gleichung [2-4] S durch $\Delta S^{(o)} = -\frac{\Delta G_o}{T_o}$, so folgt

$$P(\Delta x) \propto \exp(-\Delta G_o / k_B T_o)$$

und mit Gleichung [2-3] ergibt sich

$$[2\text{-}5] \qquad P(\Delta x) \propto \exp\left\{-\frac{1}{k_B T_o}\left[\Delta\langle E\rangle - T_o \cdot \Delta S - \Delta P \cdot \Delta V\right]\right\} .$$

Entwickelt man $\Delta\langle E\rangle$ nach ΔS und ΔV in eine Taylorreihe, dann erhält man für kleine Schwankungen

$$[2\text{-}6] \qquad P(\Delta x) \propto \exp\left\{-\frac{1}{2\,k_B T_o}\left[\Delta T \cdot \Delta S - \Delta P \cdot \Delta V\right]\right\} \ .$$

Betrachtet man jeweils zwei Schwankungsgrößen als unabhängige Variable, z.B. ΔP und ΔS, so lassen sich die anderen über folgende Beziehungen bestimmen:

$$[2\text{-}7] \qquad \Delta V(\Delta P, \Delta S) = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \cdot \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \cdot \Delta S$$

$$[2\text{-}8] \qquad \Delta T(\Delta P, \Delta S) = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \cdot \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \cdot \Delta S$$

Analog kann man mit ΔV und ΔT verfahren:

[2-9] $$\Delta P(\Delta V, \Delta T) = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \Delta T$$

[2-10] $$\Delta S(\Delta V, \Delta T) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \Delta T \ .$$

Ersetzt man die Zustandsvariablen ΔT, ΔS, ΔP und ΔV im Exponenten der Gleichung [2-6] durch die zuletzt abgeleiteten Beziehungen [2-7] bis [2-10], dann erhält man mit $\langle \Delta S \cdot \Delta P \rangle = 0$ und $\langle \Delta T \cdot \Delta V \rangle = 0$ einen Ausdruck, aus dem man durch Heranziehen der Gaußschen Normalverteilung unmittelbar die mittleren Schwankungsquadrate erhält.

[2-11] $$\langle \Delta^2 V \rangle = k_B \cdot T \cdot V \cdot \varkappa_T$$

[2-12] $$\langle \Delta^2 T \rangle = \frac{k_B \cdot T^2}{C_V}$$

[2-13] $$\langle \Delta^2 S \rangle = k_B \cdot C_p$$

[2-14] $$\langle \Delta^2 p \rangle = k_B \cdot T / V \cdot \varkappa_S$$

Die diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung macht Aussagen über die lokalen Schwankungen der Elektronendichte, deshalb ist hier die Teilchendichtefluktuation Fl_N, das ist die relative mittlere quadratische Partikelschwankung, von Interesse, welche man leicht aus dem mittleren Schwankungsquadrat des Volumens berechnen kann.

Mit

[2-15] $$\langle \Delta^2 N \rangle = \frac{\langle N \rangle^2}{\langle V \rangle^2} \cdot \langle \Delta^2 V \rangle$$

und

$$\langle \Delta^2 V \rangle = k_B \cdot T \cdot V \cdot \varkappa_T$$

erhält man

[2-16] $$\langle \Delta^2 N \rangle = \frac{\langle N \rangle^2}{\langle V \rangle^2} \cdot V \cdot k_B \cdot T \cdot \varkappa_T \cdot$$

Ersetzt man $\frac{\langle N \rangle}{\langle V \rangle}$ durch $\langle \rho \rangle$ und berücksichtigt man, daß das Volumen konstant ist, $\langle V \rangle = V$, dann ergibt sich

[2-17] $$\langle \Delta^2 N \rangle = \langle N \rangle \cdot \langle \rho \rangle \cdot k_B T \cdot \varkappa_T$$

und daraus die Dichtefluktuation

[2-18] $$Fl_N = \frac{\langle \Delta^2 N \rangle}{\langle N \rangle} = \langle \rho \rangle \cdot k_B T \cdot \varkappa_T \ .$$

Die Gesamtfluktuation Fl_N kann als die Summe zweier voneinander unabhängiger Ereignisse aufgefaßt werden, z.B. der Fluktuation von Druck Fl_p und Entropie Fl_S

$$Fl_N = Fl_p + Fl_S$$

[2-19] $$Fl_N = \frac{\langle \rho \rangle \cdot T \cdot \varkappa_T}{C_p} \langle \Delta^2 S \rangle + \langle \rho \rangle \cdot V \cdot \varkappa_S^2 \cdot \langle \Delta^2 p \rangle \ .$$

Die Entropiefluktuation $\langle \Delta^2 S \rangle = k_B \cdot C_p$ beruht auf Wärmeaustauschprozessen, die Druckfluktuation $\langle \Delta^2 p \rangle = k_B \cdot T / V \cdot \varkappa_S$ wird im wesentlichen durch langwellige Phononen verursacht.

Informationen über die Dichtefluktuation in Polymeren erhält man aus Messungen der monoton abfallenden diffusen RKWS (8-13). Bei Vorliegen einer homogenen Dichtefluktuation erhält man den Absolutwert der Fluktuation der Elektronendichte Fl_{el} aus der Extrapolation der diffusen RKWS zum Streuwinkel $\theta = 0$

[2-20] $$Fl_{el} = \lim_{\theta = 0} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(\theta) \quad ,$$

wobei N_{el} die Elektronenzahl im ausgeleuchteten Volumen und $I_{e.u.}$ die kohärente Streuintensität in Elektroneneinheiten ist . Bei einem Einkomponentensystem erhält man die Partikeldichtefluktuation Fl_N aus

[2-21] $$Fl_N = \frac{Fl_{el}}{Z_N} \quad ,$$

wenn Z_N die Anzahl Elektronen pro Partikel ist.
Der Einfluß von Struktur und thermischer Bewegung auf die Dichtefluktuation von amorphen Polymeren wurde von Wiegand (3) ausführlich diskutiert.

Oberhalb der Glastemperatur ließen sich die Temperaturkurven der Dichtefluktuation der untersuchten Proben gut durch

[2-22] $$Fl_{el} = \rho_{el} \cdot k_B \cdot T \cdot \varkappa_T$$

wiedergeben; unterhalb von T_G ließ sich die Gesamtelektronendichtefluktuation zwischen 0 K und dem jeweiligen Glaspunkt durch einen struktur- und einen temperaturabhängigen Term annähern:

[2-23] $$Fl_{el}(T) = Fl_{el}(T=0) + \frac{\rho_{el} \cdot k_B \cdot T}{\rho_m \cdot v_l^2}$$

Der Knickpunkt in den Temperaturkurven der Dichtefluktuation wurde zur experimentellen Ermittlung der Glastemperatur von amorphen Polymeren verwendet. Wieweit das Verfahren auf teilkristalline Polymere übertragbar ist und ob eine eindeutige experimentelle Festlegung der Glastemperatur möglich ist, werden die Experimente zeigen.

Wenn nur die Temperaturabhängigkeit von Fl_{el}, insbesondere das Auftreten von Knickpunkten in der Fl_{el}-T-Kurve, untersucht werden soll, kann man auf die Normierung und die Extrapolation zu $\theta = 0$ verzichten, solange man die Messungen in einem Winkelbereich durchführt, in dem die Streuintensität überwiegend durch die diffuse RKWS bestimmt ist.

2.2 Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von Gitterkonstanten aus Röntgenweitwinkel-Reflexen

Bei bekannter Kristallstruktur kann man mit Hilfe von einfachen Beziehungen aus den Bragg-Abständen, die man nach $d_{hkl} = \frac{\lambda}{\sin \theta_{hkl}}$ aus der Lage der Maxima von RWW-Reflexen erhält, die entsprechenden Gitterkonstanten berechnen. Im Fall der orthorhombischen Einheitszelle des Polyäthylens erhält man aus den beiden ersten Reflexen (110) und (200) die a-Achse

[2-24] $$a = 2 \cdot d_{200}$$

und die b-Achse

[2-25] $$b = \frac{2\, d_{110}\, d_{200}}{4\, d_{200}^2 - d_{110}^2}$$

oder, wenn zusätzlich der (020)-Reflex gemessen wurde,

[2-26] $$b = 2\, d_{020} \quad .$$

Für eine orthorhombische Einheitszelle läßt sich über die oben genannten Beziehungen die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Gitterparameter separat angeben, dabei sind von besonderem Interesse: die Variation des Achsenverhältnisses a/b mit der Temperatur und das Auftreten von Knickpunkten oder Sprüngen in den einzelnen Temperaturkurven der Gitterkonstanten. Aus dem Achsenverhältnis a/b kann man unmittelbar das Vorliegen einer Anisotropie in der thermischen Ausdehnung erkennen, was seine Ursache - wie Strobel an Paraffinen gezeigt hat - in den thermischen Bewegungen der Molekülketten haben kann. So können beispielsweise oszillatorische Schwingungen um die Kettenachse eine Packungsänderung der Ketten mit steigender Temperatur in Richtung auf die hexagonal dichte Zylinderpackung bewirken, was sich in einem Achsenverhältnis $a/b = \sqrt{3}$ ausdrücken sollte. Ebenso kann eine Änderung des Anstellwinkels φ zwischen Kohlenstoffskelettebene und einer Gitterkonstante a oder b eine Anisotropie in der thermischen Ausdehnung bewirken.

Unstetigkeiten in der Kurvensteigung der Gitterkonstanten oder Bragg-Abstände (bei einer quasihexagonalen Kristallstruktur ist es nicht möglich, die Gitterkonstanten separat zu ermitteln, da sich die (110)- und (200)-Reflexe hier überlagern) können ihre Ursache in Änderungen von Bewegungen in Bereichen kristalliner Defektstrukturen haben, eine Folge der durch äußere oder innere Spannungen bedingten Gitterdeformationen sein oder durch Platzwechsel von Rotationsisomeren zwischen Amorphem und Kristallinem hervorgerufen werden.

2.3 Einfluß von Wärmebewegung von Kettensegmenten auf die Integralintensität von Röntgenweitwinkel-Reflexen

Die thermische Bewegung der Bausteine eines Kristalls wirkt sich im allgemeinen in einer Abnahme der Integralintensität von RWW-Reflexen mit steigender Temperatur aus. Die Integralintensität

$$[2\text{-}27] \qquad I_{hkl} \propto X_{cr} |F|^2 \cdot D(s)$$

ist proportional zu der Kristallinität X_{cr}, dem Absolutquadrat des Strukturfaktors $|F|^2$ und dem Debye-Waller-Faktor $D(s)$, der angibt, um welchen Betrag die gemessene Intensität gegenüber einem starren Gitter auf Grund thermodynamischer Schwingungen reduziert wird.

Die Funktion

$$[2\text{-}28] \qquad D(s) = e^{-4\pi^2 \langle u^2 \rangle \cdot s^2}$$

hängt bei konstantem s nur von dem mittleren Schwankungsquadrat $\langle u^2 \rangle$ der Gitterbausteine um ihre Ruhelage ab.

Wir denken uns das mittlere Schwankungsquadrat

$$[2\text{-}29] \qquad \langle u^2 \rangle = \langle u_T^2 \rangle + \langle u_D^2 \rangle$$

zusammengesetzt aus dem Anteil der Thermoschwingungen $\langle u_T^2 \rangle$ und dem Anteil der thermisch induzierten Fehlordnung $\langle u_D^2 \rangle$ innerhalb der kristallinen Bereiche.

Der erste Summand $\langle u_T^2 \rangle$ kann grundsätzlich mit der Temperatur nur zunehmen, der zweite Ausdruck $\langle u_D^2 \rangle$ kann sich mit der Temperatur beliebig ändern. Aus dem Verlauf der Temperaturkurven der Integralintensität kann man in bestimmten Fällen Aussagen über eine Zu- oder Abnahme der thermisch induzierten Fehlordnung machen. Der von Ruland (14) in einer früheren Arbeit angegebene Unordnungsparameter k unterscheidet sich von dem diskutierten mittleren Auslenkungsquadrat $\langle u^2 \rangle$ durch den Faktor $4\pi^2$, er läßt sich nach

$$[2\text{-}30] \qquad I_{hkl} \propto X_{cr} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot e^{-k s^2}$$

berechnen.

Aus dem Quotienten der Integralintensitäten $I_{hkl}(T)$ und $I_{hkl}(0)$ erhält man unter der Voraussetzung, daß X_{cr} und $|F_{hkl}|^2$ konstant sind,

$$[2\text{-}31] \qquad \Delta k = k(T) - k(0) = 4\pi^2 \Delta \langle u^2 \rangle = \frac{1}{s^2} \ln \frac{I_{hkl}(0)}{I_{hkl}(T)} \; .$$

Mit Hilfe der Größe Δk kann eine relative Zu- oder Abnahme von Gitterstörungen mit der Temperatur qualitativ angegeben werden.

3. Experimentelles

3.1 Apparaturen

DSC-Kurven und die Temperaturkurven des Volumens wurden mit einem Du Pont-Thermal-Analyzer 990 aufgenommen, die Aufheizraten betrugen 8 K/min bei der Kristallinitätsbestimmung und 2 K/min bei den dilatometrischen Messungen.
Zur Ermittlung der dielektrischen Verluste als Funktion der Temperatur wurde ein Meßkondensator mit Badkryostat für flüssiges Helium verwendet; die Apparatur wurde bereits früher beschrieben (15).

Die Aufnahme der ESCA-Spektren erfolgte mit einem Röntgenphotoelektronenspektrometer ESCA-3 der Firma Vacuum Generators im Spektroskopie-Servicelabor des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg *).

Die temperaturabhängigen Messungen der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung erfolgten in Transmission mit einem Helium-Verdampferkryostaten der Firma Leybold und einem Horizontalgoniometer PW 1380 von Philips; der Aufbau der Apparatur ist in (3) beschrieben. Gemessen wurde mit CuK_α-Strahlung ($\lambda = 1,54$ Å), das Stützvakuum betrug $4 \cdot 10^{-4}$ Torr, der He-Druck in der Probenkammer war 20 mbar.
Die Temperatur der Proben wurde mit einem Regelgerät der Firma Leybold mittels Thermistor und Kohlewiderstand über einen Bereich von 4 K bis 330 K (obere Begrenzung durch die Verwendung von Mylarfolie als Fenster) eingestellt und kontrolliert. Oberhalb von 100 K wurde die Probentemperatur zusätzlich durch ein Thermoelement überwacht. Dabei ist zu berücksichtigen, daß alle Sensoren eine Fertigungstoleranz haben; dies erklärt die Abweichung bei ca. 80 K zwischen den Thermistor- und Kohlewiderstandstemperaturwerten. In unserem Fall ergaben sich daraus keine Probleme, da die beobachteten Phänomene nicht in diesem Temperaturbereich auftraten. Die Aufheizraten betrugen 0,6 K bis 1 K pro Minute.

---

*) Herrn Dr.Knecht sei für die Durchführung der Messung gedankt.

Untersuchungen der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung oberhalb der Raumtemperatur wurden mit einer temperierbaren Röntgenkleinwinkelkamera ausgeführt, deren Konstruktionsprinzip in (16) beschrieben ist und im wesentlichen der oben genannten Apparatur entspricht.
Hier betrug das Stützvakuum 10^{-3} Torr, der He-Druck in der Probenkammer 200 mbar. Die Temperatur der Präparate wurde ebenfalls mit einem direkt an der Probe befestigten Thermoelement ermittelt. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen 0,5 K/min.

Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Röntgenweitwinkel-Reflexe von Fasern erfolgten mit der Kiessig-Flachfilmkamera und einem temperierbaren Probenhalter der Firma Seifert.
Die Auswertung der Filme wurde mit einem Mikro-Densitometer der Firma Joyce-Loebl durchgeführt.

3.2 Meß- und Auswerteverfahren

Die Registrierung der Intensität der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung wurde bei einem festen Streuwinkel durchgeführt. Die Festlegung dieses Winkels geschah aus den Streukurven der untersuchten Präparate im Kleinwinkelbereich, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und gemäß

$$I(s) = I_{obs}(s) - \exp(-ut)\, J_{cor}(s)$$

korrigiert wurden.

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen den Verlauf der Streuintensität in einer log I über s^2-Auftragung für PTFE und PVF_2 bei verschiedenen Temperaturen.

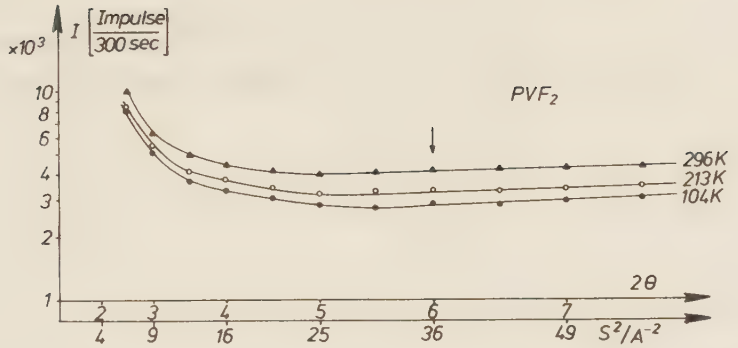


Abb.4: Kleinwinkelstreuung von PVF_2 bei verschiedenen Temperaturen in einer log I gegen s^2-Auftragung.

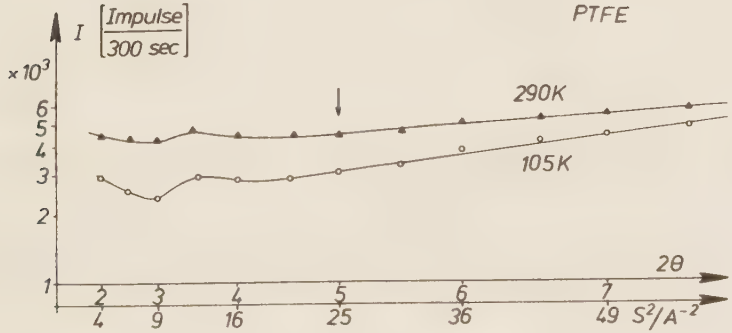


Abb.5: Kleinwinkelstreuung von PTFE bei verschiedenen Temperaturen in einer log I gegen s^2-Auftragung.

Die Registrierung der Intensität der Äquatorialreflexe geschah anfangs mit einer Flachfilmkamera. Die Integralintensität wurde durch zweidimensionale Photometrie mit einem Densitometer ermittelt. Dieses Verfahren ist offensichtlich mit statistischen Fehlern behaftet; es gehen zu viele nicht reproduzierbare Parameter ein. So hängt die Schwärzung eines Films von der Entwicklungsdauer, der Bad-

temperatur, der Bewegungsart u.a.m. ab. Demgegenüber ist die Registrierung mit einem Schreiber wesentlich genauer.

Zur Bestimmung der integralen Intensität wurde der Untergrund und der amorphe Halo vom kristallinen Reflex abgetrennt. Die Abbildung 6 verdeutlicht das Verfahren stellvertretend an Polyäthylen.

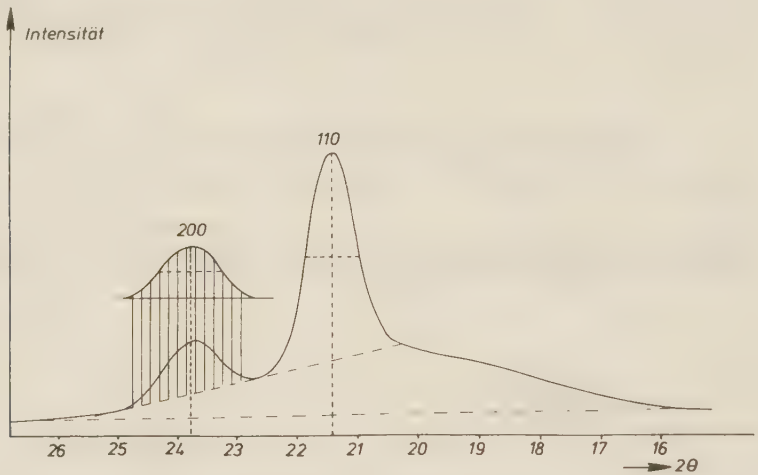


Abb.6: Abtrennung von Untergrund und amorphem Halo dargestellt an den 200- und 110-Reflexen von Polyäthylen.

Die Lage der Maxima wurde durch eine Gerade festgelegt, welche die Halbwertsbreite halbiert. Im Falle des 200-Reflexes wurde die in Abbildung 6 gezeigte Hilfskonstruktion verwendet.

Da die Absorption eines Präparates stark von seiner Geometrie abhängt, wurde nach jeder Messung bei höheren Temperaturen deren Konstanz überprüft.

Um eventuelle apparative Fehler auszuschließen, wurde zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Integralintensität eines bekannten Präparates ermittelt. Die in Abbildung 7 dargestellten Ergebnisse für Aluminium stimmen gut mit früher erhaltenen Werten von Nicklow und Young (17) überein.

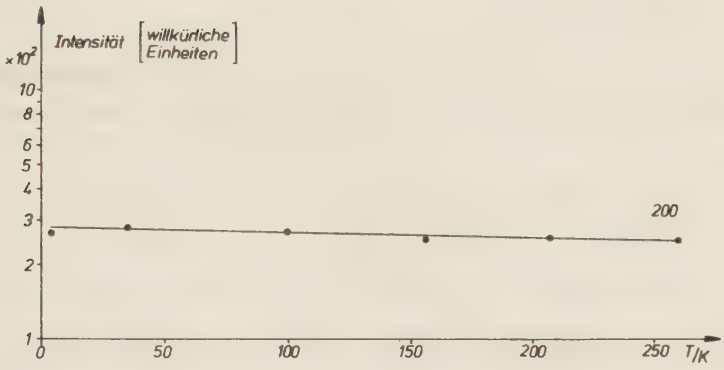


Abb. 7: Integralintensität des 200-Reflexes von Aluminium als Funktion der Temperatur; Auftragung ln I gegen T.

Guinier (18) gibt einen Wert von 0,030 A^2 für $\langle u^2 \rangle$ an, unser Wert beträgt 0,034 A^2 bei 293 K für Al .

4. Probenmaterial

Die Temperaturabhängigkeit der Intensität der diffusen RKWS und der Integralintensität von RWW-Reflexen wurde an vier Proben untersucht. Dabei handelt es sich um:

1) Lupolen 1840 D ($\rho = 0,918\ g/cm^3$, $X_{cr} = 43\ \%$) (BASF AG.)

2) Teflon ($\rho = 2,160\ g/cm^3$, $X_{cr} = 55\ \%$) (Du Pont)

3) Kynar 450 ($\rho = 1,762\ g/cm^3$, $X_{cr} = 40\ \%$) (Pennwalt, Dynamit Nobel)

4) Hostaflon ET ($\rho = 1,757\ g/cm^3$, $X_{cr} = 38\ \%$) (Hoechst AG.) *)

Die PE- und PTFE-Präparate lagen als Folien vor; aus den Granulaten von PVF_2 und PETFE wurden Preßlinge geeigneter Dicke hergestellt. Die eventuell entstandenen Vorzugsorientierungen wurden durch achtstündiges Tempern ungefähr 20 K unterhalb des Schmelzpunktes zerstört.

---

*) Den Firmen sei an dieser Stelle für die Bereitstellung der Proben gedankt.

5. Polyäthylen

5.1 Vorbemerkungen

Die Relaxationsprozesse in verzweigtem und linearem Polyäthylen wurden seit langem eingehend untersucht (19-27).

In einer älteren Arbeit fand Bohn (19) aus dynamisch-mechanischen Messungen an verzweigtem Polyäthylen bei kleinen Frequenzen drei Verlustmaxima bei ca. 153 K, 253 K und 343 K, die als γ-, β- und α-Relaxationen bezeichnet wurden. An linearem Polyäthylen trat das Verlustmaximum bei 253 K entweder nur schwach oder gar nicht auf. Neuere Untersuchungen ergaben, daß sich mehrere Relaxationsprozesse zu dem Tieftemperaturmaximum γ und zu dem Hochtemperaturmaximum α überlagern müssen.

So fanden Berticat und Mitarb. (21) mit der DTC (Depolarization Thermocurrent-) Technik insgesamt fünf separate Banden in ihren Spektren, die noch weiter zerlegt und Elementarprozessen zugeordnet wurden; diese Zerlegung scheint allerdings etwas willkürlich zu sein.

Kakizaki und Hideshima (24) fanden aus dielektrischen Messungen an linearem Polyäthylen zuerst nur ein γ-Maximum bei 176 K (300 Hz) und ein α-Maximum bei 333 K (300 Hz).

Nähere Untersuchungen an oxidiertem Polyäthylen ergaben, daß sich mindestens zwei Relaxationen zum sogenannten γ-Maximum überlagern müssen, deren Maxima bei 153 K (γ_2) und 181 K (γ_1) liegen. Die Autoren erwähnten noch einen dritten Relaxationsprozeß (γ_3), den sie in ihren Spektren als Schulter erkannten, dessen Temperaturlage aber nicht angegeben wurde.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Arridge und Barham (20) über das dynamisch-mechanische Verhalten von PE bei tiefen Temperaturen wurde ebenfalls von den drei γ-Relaxationsprozessen bei 98 K (γ_3), 131 K (γ_2) und 156 K (γ_1) berichtet.

Der α-Prozeß ist gleichfalls komplex (24). Nach Messungen von Berticat (21) erfolgte er im Temperaturbereich von 277 K bis 331 K . Kakizaki und Hideshima (24) gaben für drei separate Relaxationen α_1, α_2, α_3 die Aktivierungsenergien

$\Delta G^{\ddagger}$an. In Tabelle 1 sind einige Literaturdaten gegenübergestellt. Dabei erfolgte die Einordnung der dielektrischen Ergebnisse anders als bei (24) angegeben.

Tabelle 1: Änderung der Bewegungsmechanismen in verzweigtem und linearem Polyäthylen.

T_1/K	T_2/K	T_3/K	T_4/K	T_5/K	T_6/K	T_m	Methode	Frequenz (Hz)	Ref.
γ_3	γ_2	γ_1	β	β	α				
						388	DTA		
		153		253	343		dyn.-mech.[1]		(19)
		153		220			dyn.-mech.[2]	1	(22)
98	131	156					dyn.-mech.[2]	10^{-1}	(20)
			190	260			dyn.-mech.[2,3]		(23)
		153	181[9]		333		dielektr.[2]	300	(24)
		143	(200)[4]				dilatometr.[2]		(25)
110 s		150 w	200 w	250 w	300 s		DTC		(21)
	131	154	208				RKWS[5]		(26)
56		145		237		393	RKWS[6]		
		156			280		RWWS[7]		
					270		RWWS[8]		

1) LDPE
2) HDPE
3) verstreckt
4) Der Knick bei 200 K wird von den Autoren als Artefakt angesehen.
5) $\{I(T) / I(0)\}^{1/2} = f(T)$
6) diffuse RKWS
7) Gitterkonstanten
8) Integralintensität
9) oxidiertes lineares Polyäthylen (siehe Diskussion).

Obwohl es möglich war, durch Anwendung moderner Methoden und durch Verbesserung der Auswerteverfahren weitere Relaxationsprozesse im PE zu finden, sind die Fragen der Zuordnung der einzelnen Relaxationen zu den verschiedenen Domänen, kristallin oder amorph, sowie die Art und Konformation der an der Änderung der Bewegungsmoden teilnehmenden Kettensegmente im PE weitgehend ungeklärt.

Der γ_1-Prozeß wurde sehr eingehend von Strehling und Mandelkern (25) an linearem Polyäthylen untersucht. Auf Grund von Messungen der thermischen Ausdehnung und des kalorimetrischen und dynamisch-mechanischen Verhaltens an PE-Proben mit variierendem Kristallanteil kamen sie zu dem Schluß, daß bei ca. 143 K der Glasübergang stattfinden muß. Demgegenüber schloß Bohn (19) aus seinen dynamisch-mechanischen Untersuchungen an LDPE mit verschiedenen Verzweigungsgraden, daß der Einfrierprozeß bei 253 K (β-Prozeß) erfolgt.
Die Intensität dieses Prozesses nahm mit steigendem Verzweigungsgrad oder - was gleichbedeutend ist - mit abnehmendem Kristallanteil zu. Es wurde argumentiert (19), daß die amorphen Ketten in eine kristalline Matrix eingebettet sind und diese auf das Amorphe einen verspannenden Einfluß ausübt, der umso geringer wird, je mehr man die kristalline Matrix reduziert. Die Folge ist eine Zunahme der Beweglichkeit der amorphen Ketten mit sinkender Kristallinität, was in einem Intensitätszuwachs des logarithmischen Dekrements zu beobachten ist.

Lam und Geil (23) haben zum ersten Mal an einer hoch amorphen Probe von linearem PE durch dynamisch-mechanische Messungen sowohl den Prozeß bei 190 K als auch den bei 260 K festgestellt. Wenn die Morphologie der hoch amorphen Proben durch langsames Erwärmen zerstört wird, verschwindet das Maximum bei 190 K .

Boyer folgert auf Grund anderer Arbeiten die Existenz zweier Glaspunkte in amorphem Polyäthylen, er bezeichnet sie mit $T_G(L)$ und $T_G(U)$. Der untere Glaspunkt $T_G(L)$ soll bei ca. 200 K, der obere bei ca. 250 K liegen (27). Diese Werte wurden aus der Kristallinitätsabhängigkeit der Übergangstemperaturen durch Extrapolation auf den Kristallanteil $X_{cr} = 0$ gewonnen.

Der α-Prozeß soll - trotz unterschiedlicher Ansichten über die Länge der Kettensegmente - in kristallinen Domänen stattfinden. Im folgenden werden die Ergebnisse der diffusen RKWS und die RWWS-Experimente zur Aufklärung der Änderung von Bewegungsmechanismen in PE beschrieben und eine Interpretation der beobachteten Phänomene auf molekularer Ebene geliefert.

5.2 Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung

In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, daß die $Fl_{el}(T)$-Kurven von amorphen und teilkristallinen Polymeren im Bereich der Glastemperatur eine starke Änderung der Kurvensteigung aufweisen. Daraus wurde geschlossen, daß man die Temperaturkurven zur experimentellen Festlegung der Glastemperaturen heranziehen kann, doch lieferte die Anwendung der Methode auf das Polyäthylen keine gesicherten Ergebnisse, da bei der Auswertung von einer falschen theoretischen Voraussetzung ausgegangen wurde (2).

Es hat sich außerdem herausgestellt, daß es nicht notwendig ist, eine vollständige Dichtefluktuationsbestimmung durchzuführen. Für unsere Zwecke reicht es aus, die Streuintensität der diffusen RKWS bei einem festen Winkel in Abhängigkeit von der Temperatur zu registrieren.

Wir haben die diffuse RKWS von LDPE bei einem Winkel $2\theta = 7^{o}$ über einen weiten Temperaturbereich gemessen. Abbildung 8 zeigt das Ergebnis der Messungen von der Temperatur des flüssigen Heliums bis Raumtemperatur.
Die $I(T)$-Kurve der diffusen RKWS von PE hat drei Unstetigkeiten in der Kurvensteigung bei 56 K, 145 K und 237 K . Ein Vergleich mit den diskutierten und in Tabelle 1 zusammengestellten Werten für verzweigtes und lineares PE zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Literaturwerten und unseren Ergebnissen Durch die diffuse RKWS werden der γ_3, γ_1 und der β-Relaxationsprozeß erfaßt.

Ergänzende kristallinitätsabhängige Messungen ergaben, daß die Temperaturlage des β-Prozesses stark von dem morphologischen Zustand des Polymeren abhängt. Bei einer Probe mit 43 % Kristallanteil lag der Knickpunkt bei 237 K, bei einer anderen Probe mit 85 % Kristallanteil wurde er bei 260 K gefunden.

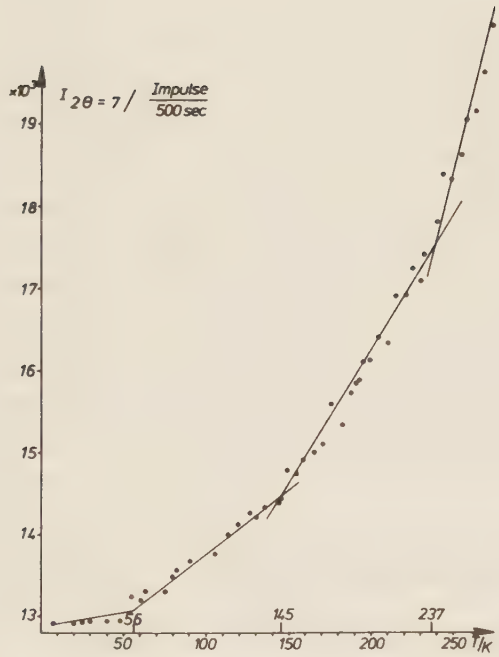


Abb. 8: Diffuse RKWS von PE bei $2\theta = 7^{o}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zur Untersuchung des Hochtemperaturprozesses α bei 343 K (19) wurde die Intensität der diffusen RKWS im Temperaturbereich von 280 K bis 450 K gemessen. Bei 370 K zeigt die Temperaturkurve der diffusen RKWS einen sehr starken Anstieg bis zum Schmelzmaximum T_m bei ca. 393 K (T_m = 388 K aus DSC-Kurven), dann steigt die Intensität weiter linear mit der Temperatur an (siehe Abb. 9). Dieser steile Anstieg tritt in den $Fl_{el}(T)$-Kurven allgemein bei Schmelzvorgängen auf; so zeigt die Temperaturkurve der Elektronendichtefluktuation von Cyclohexan am Schmelzpunkt bei etwa 277 K einen sprunghaften Anstieg (3).

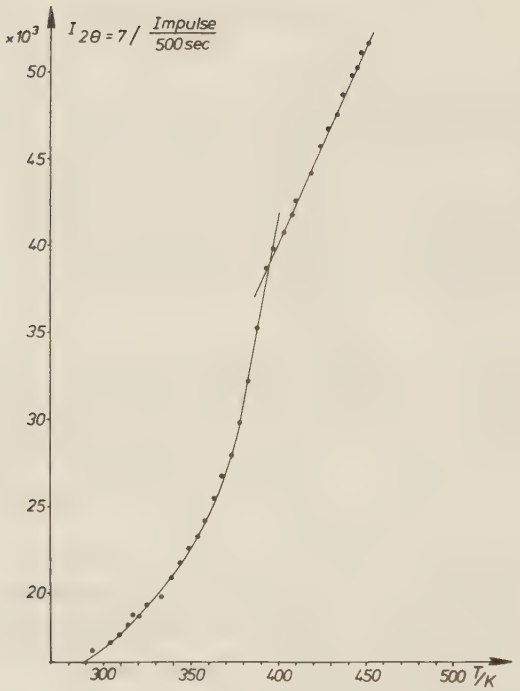


Abb. 9: Diffuse RKWS von PE bei $2\theta = 7^{o}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der sogenannte α-Prozeß, der nach neueren Ergebnissen (24) aus drei Relaxationsprozessen besteht und im Temperaturbereich von 270 bis 350 K stattfinden soll, ist in den Temperaturkurven der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung nicht zu erkennen.

5.3 Röntgenweitwinkelstreuung

Die Variation der Gitterkonstanten a und b der orthorhombischen Einheitszelle von verzweigtem und linearem Polyäthylen als Funktion der Temperatur wurde von verschiedenen Autoren untersucht (28 , 29). Unsere RWWS-Experimente erfolgten von der Temperatur des flüssigen Heliums an bis in den Schmelzbereich des Polyäthylens; die bisher publizierten Messungen begannen bei 77 K .

Swan (28) fand einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Einheitszellenparameter und der Temperatur, was durch Messungen von Hendus (29) bestätigt wurde. Beide Autoren stellen eine geringere Ausdehnung des Gitterparameters in b-Richtung als in a-Richtung fest. Der von Wunderlich und Baur (30) gelieferten Erklärung, daß die Anharmonizität eines Teils der Gitterschwingungen in Richtung der a-Achse bereits eher als die in Richtung der b-Achse einsetzt und dies die Ursache für die Anisotropie in der thermischen Ausdehnung sei, stellen wir später eine andere Deutung gegenüber (siehe S. 32).

Die Ergebnisse unserer Messungen sind in Abbildung 10 dargestellt. Dort werden die d_{200}- und d_{110}-Bragg-Abstände von PE als Funktion der Temperatur wiedergegeben.

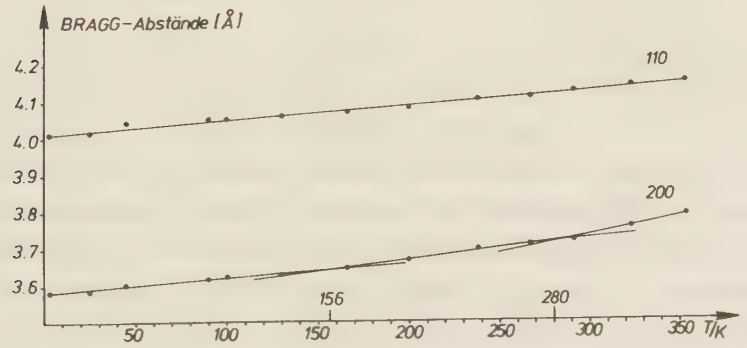


Abb.10: Bragg-Abstände d_{200} und d_{110} von PE als Funktion der Temperatur.

Aus diesen Temperaturkurven wurden nach den angegebenen Gleichungen [2-24, 2-25] die Gitterkonstanten a und b für beliebige Temperaturwerte berechnet (Abb.11).

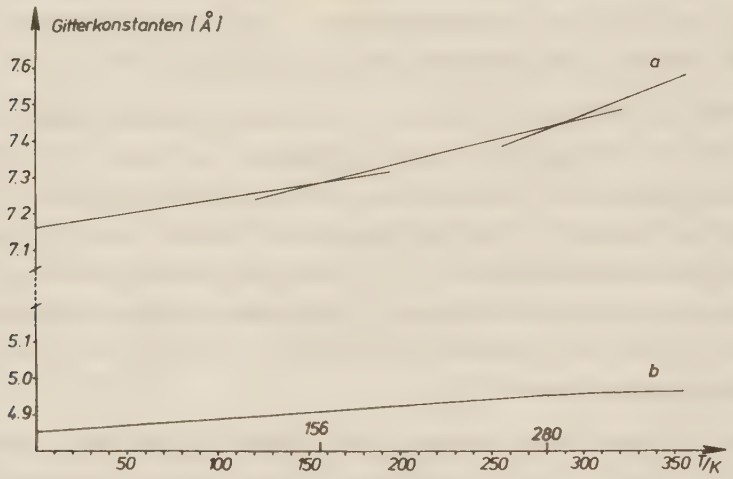


Abb.11: Gitterparameter in a- und b-Richtung als Funktion der Temperatur.

Die Temperaturkurve des Parameters in a-Richtung weist zwei deutliche Knickpunkte bei 156 und 280 K auf.

Der Ausdehnungskoeffizient α_a, der die Änderung der Kettenabstände in Richtung der a-Achse als Funktion der Temperatur beschreibt, hat unterhalb von 156 K den Wert $\alpha_{a_1} = 1,09 \cdot 10^{-4}\ K^{-1}$, oberhalb des Knickpunktes beträgt er $\alpha_{a_2} = 1,68 \cdot 10^{-4} K^{-1}$; dabei wurden die Längenänderungen auf die a-Werte bei T = 0 K und T = 156 K bezogen. Die Temperaturkurve der berechneten Werte der Gitterkonstanten b näherten wir bis 280 K durch eine Gerade an, danach steigt die Kurve schwächer. Da der Parameter b aus den d_{200}- und d_{110}-Abständen nach [2-25] berechnet wurde, sollte man ebenfalls Unstetigkeiten in der b(T)-Kurve erwarten. Wahrscheinlich sind die Abweichungen des wirklichen Verlaufs von der berechneten Ausgleichsgeraden gegenüber den Streuungen der Meßwerte so gering, daß der Effekt nicht sichtbar ist.

Änderungen der Gitterkonstante in Richtung der b-Achse mit der Temperatur wurden auch unmittelbar aus der Temperaturkurve der Bragg-Abstände d_{020} nach [2-26]

$$b = 2 \cdot d_{020}$$

berechnet. Die Temperaturkurven der d_{020}-Abstände zeigen bei 140 K einen deutlichen Knick (31). Für die Aufweitung in b-Richtung bis 280 K beträgt der Ausdehnungskoeffizient $\alpha_b = 7{,}31 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}$. Der Unterschied im Ausdehnungskoeffizienten α_a zu α_b beträgt also ungefähr eine Zehnerpotenz.

Das Achsenverhältnis a/b variiert von 1,478 (0 K) über 1,492 (220 K) bis zum höchsten gemessenen Temperaturwert 1,527 (354 K) und erreicht den für einen Übergang von einer orthorhombischen zu einer quasihexagonalen Einheitszelle geforderten theoretischen Wert von $\sqrt{3}$ bei weitem nicht. Solche Umwandlungen treten vermutlich erst in oder kurz unterhalb des Schmelzbereichs auf.

Weitere Aussagen über Änderungen im Kristallinen erhält man aus der Temperaturabhängigkeit der Integralintensität von RWW-Reflexen. Die Integralintensität I_{hkl} ist proportional der Kristallinität X_{cr}, dem Absolutquadrat des Streufaktors $|F_{hkl}|^2$ und dem Debye-Waller-Faktor D(s) [2-27]

$$I_{hkl} \propto X_{cr} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot D(s) .$$

Alle diese Größen können im Prinzip temperaturabhängig sein. Die Kristallinität wird man immer dann als konstant annehmen können, wenn die beobachteten Änderungen der Bewegungsmechanismen bei Temperaturen eintreten, die sehr weit unterhalb des Maximums des Schmelzbereiches liegen.

Anderenfalls muß die erhaltene Integralintensität korrigiert werden. Die Abnahme der Kristallinität im Schmelzbereich bei bestimmten T-Werten kann aus DSC-Messungen ermittelt und daraus der Betrag der Integralintensität berechnet werden, der durch das Aufschmelzen von Kristallen verlorengeht.

Das Absolutquadrat des Strukturfaktors wird konstant bleiben, wenn die Änderungen der Bragg-Abstände über den ganzen Temperaturbereich sehr klein sind. Unter diesen Voraussetzungen kommt für eine Änderung der Integralintensität I_{hkl} mit der Temperatur im wesentlichen nur noch eine Änderung von $D(s)$ in Frage. $D(s)$ hängt exponentiell von den Größen s^2 und $\langle u^2 \rangle$ ab, wobei der Mittelwert des Quadrates der Auslenkungen aus der Ruhelage eine Funktion der Temperatur ist. Wir haben das mittlere Auslenkungsquadrat in zwei Terme zerlegt:

$$\langle u^2 \rangle = \langle u_T^2 \rangle + \langle u_D^2 \rangle .$$

Der erste Summand $\langle u_T^2 \rangle$ beschreibt die thermisch induzierten Gitterschwingungen und kann grundsätzlich mit der Temperatur zunehmen, der zweite Ausdruck $\langle u_D^2 \rangle$ beschreibt die thermisch induzierte Fehlordnung innerhalb der kristallinen Bereiche und kann mit steigender Temperatur zu- oder abnehmen. Die Abbildung 12 zeigt die Ergebnisse der Messung an PE.

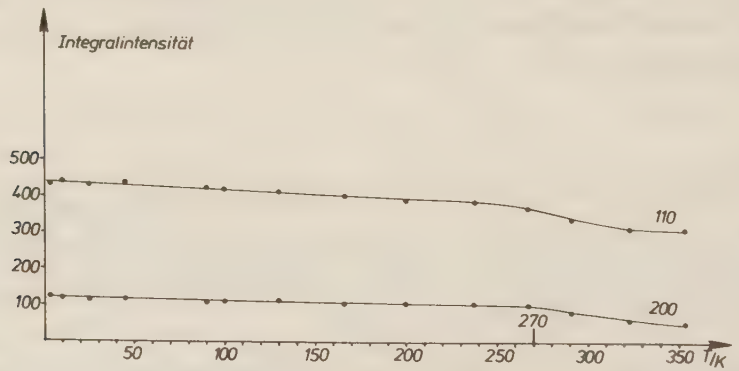


Abb.12: Integralintensität der 110- und 200-RWW-Reflexe von PE in Abhängigkeit von der Temperatur.

Das Polyäthylen zeigt den erwarteten Temperaturverlauf der Integralintensität. Die Integralintensität der 110- bzw. 200-Reflexe von PE fällt mit steigender Temperatur zuerst bis ca. 270 linear, danach stärker ab. Dies bedeutet, daß die Summe der Terme $\langle u_T^2 \rangle + \langle u_D^2 \rangle$ mit der Temperatur zunimmt. Da $\langle u_T^2 \rangle$ in erster Näherung

linear mit der Temperatur anwächst, kann man annehmen, daß die Temperaturabhängigkeit der Integralintensität bis 270 K überwiegend von diesem Term herrührt. Der stärkere Abfall oberhalb 270 K ist wahrscheinlich durch das Anwachsen von $\langle u_D^2 \rangle$, also durch thermisch induzierte Gitterstörungen, bedingt.
Wir haben nach der im theoretischen Teil angegebenen Beziebung [2-37] die Werte für den relativen Unordnungsparameter Δk von PE bei 270 K aus den Temperaturkurven der Integralintensität für die 200-Reflexe berechnet; sie betragen 2,90 und 3,07 , verglichen mit dem in der Literatur angegebenen Wert von 2,9 (14).

5.4 Struktur und thermische Bewegung in Polyäthylen

Zuerst soll die thermische Ausdehnung von PE über den gesamten gemessenen Temperaturbereich diskutiert werden. Wobser und Blasenbrey (32) berechneten die ideale Kristallstruktur für Polyäthylen bei 0 K , indem sie die zwischenmolekulare Energie, und zwar nur die Summe der van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Atomzentren, nach den Variablen a, b (Gitterkonstanten) und φ (Anstellwinkel zwischen der PE-Zickzackebene gegen die b-Achse) unter Vernachlässigung der Nullpunktsschwingungen minimalisierten.
Will man die so erhaltenen theoretischen Ergebnisse mit experimentellen Daten vergleichen, so ist es notwendig, letztere auf $T = 0$ K zu extrapolieren. Der Vergleich (32) erfolgte bisher mit den Ergebnissen aus den Messungen von Hendus (29) und Swan (28), welche über große Temperaturbereiche (ca. 100 K) extrapoliert werden mußten. Unsere Messungen begannen bei 4 K und sind deshalb zum Vergleich besser geeignet.

In Tabelle 2 werden die theoretischen Werte von Wobser und Blasenbrey mit unseren experimentellen verglichen.

Tabelle 2: Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Gitterkonstanten a und b eines PE-Idealkristalls.

Gitterkonstante	theoretisch (32)	experimentell (diese Arbeit)
a	7,156 Å	7,163 Å
b	4,894 Å	4,852 Å

Die Übereinstimmung der Werte ist gut. Für den Anstellwinkel φ wurden Werte von 42^{o} (33,34) bis 48^{o} (35) diskutiert. Abbildung 13 zeigt den bekannten Kristallaufbau und die Anordnung der Molekülketten in der Aufsicht in c -Richtung (Kettenrichtung) auf die a, b-Ebene eines PE-Kristalls.

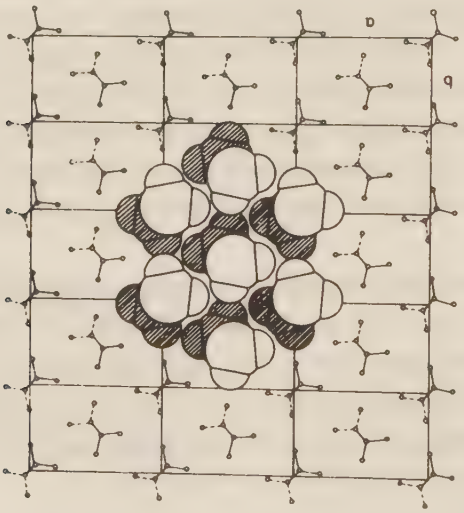


Abb.13: Aufsicht in c-Richtung (Kettenrichtung) auf die a,b-Ebene eines PE-Kristalls.

Die starke Anisotropie in der thermischen Ausdehnung der Gitterparameter a und b kann man qualitativ durch Änderung des Anstellwinkels φ mit der Temperatur erklären.

Bei unseren Überlegungen betrachten wir nur die van der Waals-Wechselwirkungen einer Einzelkette mit sechs Nachbarketten. Die Größe des van der Waals-Potentials ist proportional dem jeweiligen Überlappungsintegral (in den folgenden Abbildungen schraffiert gezeichnet) der van der Waals-Orbitale der H-Atome. Wir verfahren so, daß wir zuerst den Anstellwinkel φ bei konstanten Gitterparametern variieren. Es werden neue van der Waals-Potentiale resultieren und wir haben zu fragen, welchen Gitterparameter müssen wir verändern, damit die ursprünglichen Wechselwirkungspotentiale erreicht werden. Der Ausgangswinkel beträgt $\varphi = 42^{\circ}$ (er ist physikalisch sinnvoll) und wird zu größeren Werten hin verändert.

Die zur Konstruktion der Kettenprojektion verwendeten Parameter wurden dem Buch von Wunderlich (36) entnommen und sind in Abbildung 14 veranschaulicht (in $\mathring{A}$).

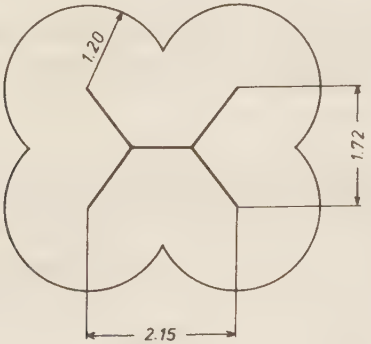


Abb. 14: Projektion einer einzelnen PE-Kette in Richtung der a,b-Ebene.

Bei 0 K ist der Kristall geordnet, die Kettenebenen haben die in Abbildung 15 angegebene Orientierung. Werden die Kettenebenen aus ihrer 42°-Lage so um die Achse gedreht, daß sich der Anstellwinkel vergrößert, dann resultieren van der Waalssche Abstoßungskräfte, die in Richtung der a-Achse größer sind als in Richtung der b-Achse. In der Abbildung 16 wird dies durch die unterschiedlichen Überlappungsintegrale der van der Waals-Orbitale der H-Atome verdeutlicht.

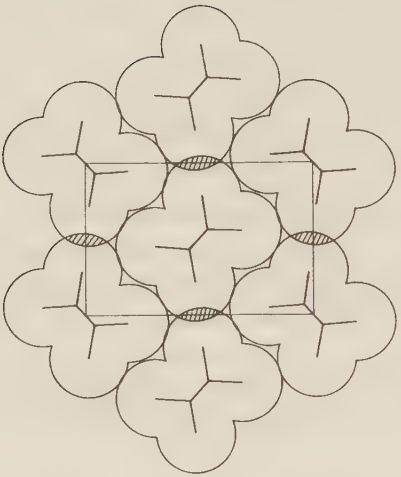
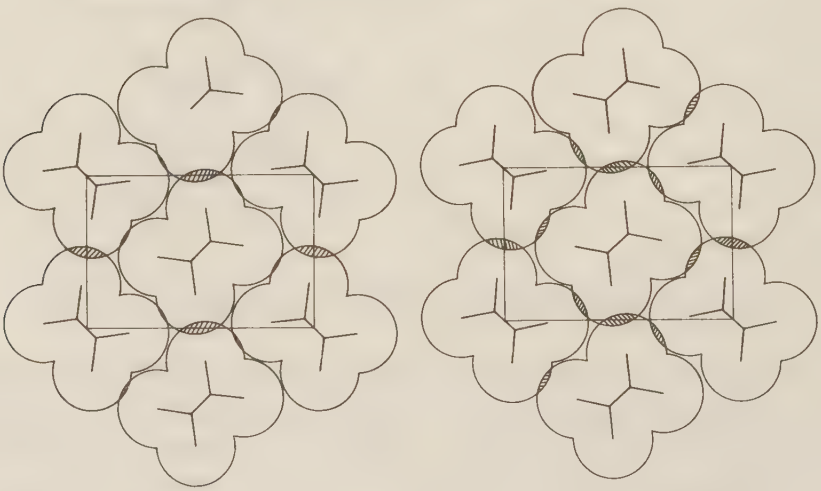


Abb.15: Projektion der Kettenpackungen in der experimentell gefundenen orthorhombischen Einheitszelle von PE bei 0 K in Richtung der a,b-Ebene (Gitterparameter: a = 7,163 Å, b = 4,852 Å, $\varphi = 42^{o}$).



(a) (b)

Abb.16a,b: Projektion der Kettenpackungen nach Vergrößerung des Anstellwinkels φ in der Einheitszelle von PE ohne Änderung der Zelldimension; (a = 7,163 Å, b = 4,852 Å, (a): $\varphi = 45^{o}$, (b): $\varphi = 48^{o}$).

Will man erreichen, daß die Wechselwirkungen der Ketten in allen Richtungen annähernd gleich sind, dann muß man eine Aufweitung der Gitterzelle durchführen, die in a-Richtung größer als in b-Richtung ist.
Die van der Waals-Potentiale in a-Richtung entsprechen nach der affinen Transformation in etwa denen der Ausgangs-Einheitszelle (Abb.17).

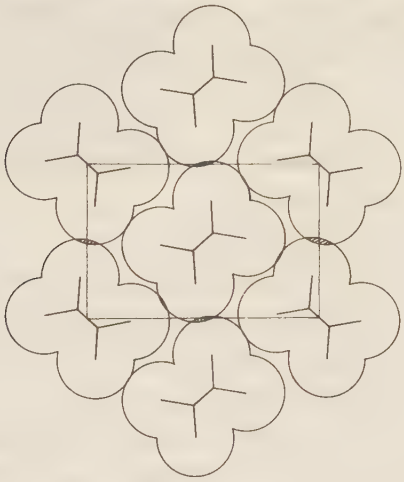


Abb.17: Projektion der Kettenpackungen in der experimentell gefundenen orthorhombischen Einheitszelle von PE bei 280 K in Richtung der a,b-Ebene ($a = 7{,}351$ Å, $b = 4{,}950$ Å, $\theta = 48^{o}$).

5.4.1 γ_3-Prozeß

Über den molekularen Hintergrund des thermischen Verhaltens von PE bei ca. 110 K (γ_3-Prozeß) wurden bisher in der Literatur keine Aussagen gemacht. In den Temperaturkurven der diffusen RKWS trat bei 60 K ein ausgeprägter Knickpunkt auf. G.Knispel (15) hat das dielektrische Verhalten von verzweigtem PE bei tiefen Temperaturen untersucht. Beim Bestrahlen einer PE-Probe mit Elektronen trat im Vergleich zu einer unbehandelten Probe bei ca. 60 K ein zusätzliches Verlustmaximum auf, dessen Ursache nicht diskutiert wurde. Bei dem Beschuß mit β-Strahlen werden

wahrscheinlich die Ketten homolytisch gespalten und zwar bevorzugt innerhalb der amorphen Domänen, weil diese auf äußere Einflüsse leichter reagieren. Durch die homolytische Spaltung werden verschiedene Umlagerungsreaktionen eingeleitet, durch die kürzere Ketten gebildet und die Anzahl der Verzweigungen erhöht wird. Der γ_3-Prozeß verläuft demnach in Bereichen " eingefrorener Unordnung " und wird durch Bewegungsänderungen kurzer Kettenverzweigungen hervorgerufen. Das steht damit in Einklang, daß bei linearem PE dieses dielektrische Tieftemperaturmaximum nicht auftritt.

5.4.2 γ_1-Prozeß

Die Temperaturkurve der diffusen RKWS zeigte bei 145 K einen deutlichen Knickpunkt (Abb. 8), ebenso fanden wir in der Kurvensteigung der Gitterkonstanten in Richtung der a-Achse bei 156 K eine Unstetigkeit (Abb. 11). Unsere Ergebnisse zeigten, daß die Änderungen der Bewegungsmechanismen bei der Temperatur des γ_1-Prozesses - wir gehen davon aus, daß es sich trotz der bestehenden Temperaturdifferenz von 11 K um den gleichen Prozeß handelt - sowohl in den kristallinen als auch in den amorphen Domänen stattfinden müssen.
Wir wollen diese Aussage an Hand eines Modells diskutieren, welches durch eine Reihe von Ergebnissen aus neueren Untersuchungen gestützt wird.

Bergmann (37) hat vor kurzem eine Arbeit über die Aufklärung der molekularen Bewegung von Polyäthylen mit Breitlinien-H^1-NMR-Spektroskopie veröffentlicht. Er zerlegt seine Spektren in drei Komponenten: eine wird den kristallinen, die beiden anderen verschiedenen amorphen Protonen zugeordnet.
Erste RKWS-Experimente an PE mit verschiedenem Kristallanteil, die in unserem Arbeitskreis durchgeführt wurden, scheinen die Existenz zweier unterscheidbarer amorpher Domänen außerhalb der kristallinen Lamellen und zwischen den Lamellen zu bestätigen. Der Anteil des Amorphen außerhalb kann dabei um den Faktor 3 größer sein als innerhalb. Berücksichtigt man zusätzlich die Ergebnisse der Neutronenbeugung, wonach der Streumassenradius der amorphen Kette im Glaszustand mit dem in einer θ-Lösung übereinstimmt, kann man den morphologischen Aufbau

von Polyäthylen durch das abgebildete Modell wiedergeben.

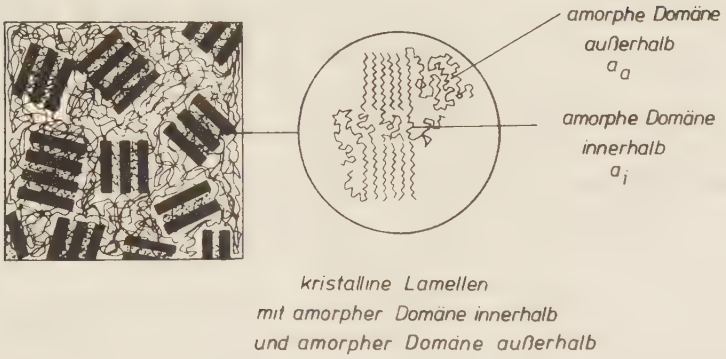


Abb.18: Morphologie von Polyäthylen.

Die drei Bereiche, aus denen sich das Polyäthylen aufbaut, werden teilweise von ein und derselben Kette durchlaufen. Sie sind also eng miteinander verknüpft. Ändern sich die Bewegungsmöglichkeiten der amorphen Ketten in den amorphen Bereichen zwischen den Lamellen, dann hat dies Auswirkungen auf die Art der Bewegungen in den anderen Domänen und umgekehrt; die Änderungen der Bewegungsmechanismen erfolgen nicht unabhängig voneinander. Solche konjugierten Änderungen der Bewegungsmoden in amorphen und kristallinen Anteilen erfolgen nach unseren Ergebnissen aus RKWS- und RWWS-Untersuchungen beim γ_1-Prozeß im PE, einem Relaxationsvorgang unterhalb der Einfriertemperatur T_E.
Die Bewegungsänderungen im Kristallinen erklären wir durch die Bildung von weichen Defektstörungen; das sind lokalisierte intrakristalline Baufehler im Kristallgitter, bewirkt durch bestimmte Stereoisomere mit geringem Platzbedarf. In Frage kommen die von Pechhold (39) mit "Kinken" bezeichneten Rotationsisomeren, die durch Drehung des Kohlenstoffgerüsts um eine C-C-Einfachbindung aus der anti-Konformation in die gauche-Konformation entstehen. Die Ebene des Kohlenstoffskeletts wird dabei um den Winkel $\varphi = 120^{o}$ gegenüber der Ausgangslage verdreht. Die Abbildung 19 veranschaulicht dies am Beispiel des Butans, dargestellt in der Newman-Projektion, und gibt einen Einblick in die benötigte potentielle Energie.

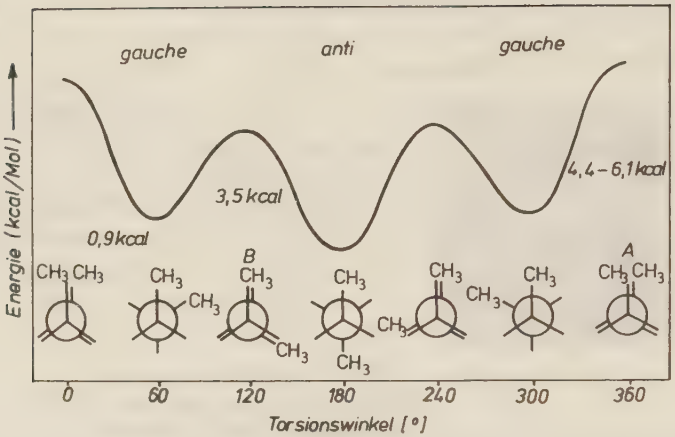


Abb.19: Schematische Darstellung von Rotationsisomeren des Butans mit Angabe der Energiebarrieren.

Zur Bildung einer Kinke sind zwei Drehungen um $\varphi = 120^{o}$ nötig, zur Bildung einer Doppelkinke insgesamt vier. Die Konzentration an Kinken bei der Übergangstemperatur läßt sich leicht mit Hilfe des Boltzmannschen e-Satzes abschätzen. Den Bruchteil $\frac{N_i}{N}$ aller Rotationsisomeren, welche bei einer vorgegebenen Temperatur T eine bestimmte Energiebarriere E_A überwinden können, kann man aus folgendem Ausdruck

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}} \cdot dE}{k_B T}$$

durch Integration erhalten

$$\frac{N_i}{N} = e^{-\frac{E_{A_i}}{k_B T}} \quad . \qquad [4\text{-}1]$$

Bei 156 K finden wir einen Knick in den Temperaturkurven der Gitterkonstante a (Abb.11). Wäre die Kinkkonzentration bei 4 K Null und würden sich die Kinken erst bei der Temperaturerhöhung ausbilden, so hätte sie nach [4-1] bei 156 K einen Wert von 10^{-19}. Durch diese geringe Konzentration läßt sich die plötzlich eintretende Zunahme der Aufweitung des Kristallgitters in Richtung der a-Achse nicht erklären.

Schon bei tiefen Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes muß eine genügend große Anzahl von Rotationsisomeren vorhanden gewesen sein, was man damit erklären kann, daß das unterhalb der Schmelztemperatur bestehende Konzentrationsgleichgewicht zwischen den Kinken im Amorphen und Kristallinen bei schnellem Abkühlen, wie es bei unseren Experimenten geschah, eingefroren wird.
Beim Aufheizen nimmt die Beweglichkeit innerhalb der kristallinen Defekte bei 156 K spontan zu und es erfolgen die erwähnten konjugierten Änderungen der Bewegungsmechanismen.

5.4.3 β-Prozesse

Bei den Prozessen, die bei ca. 200 K und 250 K in amorphem Polyäthylen stattfinden, handelt es sich nach Boyer (27) um zwei Einfrierprozesse.
Aus den Arbeiten von Lam und Geil (23) sowie Bohn (19) und aus den eigenen RKWS-Untersuchungen kann man folgern, daß die beiden β-Prozesse in den verschiedenen amorphen Bereichen erfolgen, deren Existenz wir oben diskutierten (s.S. 37). Wenn die Morphologie einer hoch amorphen Polyäthylenprobe, bei der ursprünglich zwei Peaks in den Temperaturkurven der mechanischen Dämpfung bei 190 K und 260 K erkennbar waren, durch Aufschmelzen teilweise zerstört wird und nach langsamem Abkühlen die Messung wiederholt wird, dann zeigt sich, daß das Maximum bei 190 K verschwunden ist, während das bei 260 K erhalten bleibt (23). Wie Stribeck (38) gezeigt hat, nimmt der Volumenanteil des Amorphen außerhalb der Lamellensysteme mit steigender Kristallinität ab; der geringere amorphe Volumenanteil innerhalb der Lamellensysteme bleibt dagegen konstant.
Wir erklären das Verschwinden des β-Relaxationsmaximums bei 190 K damit, daß nach der Zerstörung der Morphologie durch das Aufschmelzen während des anschliessenden Abkühlens die Probe auf Kosten des Amorphen außerhalb der Lamellensysteme auskristallisiert. Wir korrelieren deshalb den bei der tieferen Temperatur $T_G(L)$ einsetzenden Einfrierprozeß mit dem Amorphen außerhalb der Lamellensysteme.

Der Einfrierprozeß bei $T_G(U)$ erfolgt nach unserer Meinung innerhalb der Lamellensysteme. Das Anwachsen der Relaxationsstärke mit steigendem Verzweigungsgrad

wurde von Bohn (19) durch die Abnahme der Spannungswechselwirkungen zwischen kristalliner Matrix und amorphen Kettensegmenten gedeutet. Die durch das Kristalline hervorgerufenen Spannungen sollten sich hauptsächlich auf das Amorphe innerhalb der Lamellensysteme auswirken.
Dadurch wird auch die durch RKWS-Experimente beobachtete Temperaturverschiebung von $T_G(U)$ mit variierendem Kristallanteil verständlich.

5.4.4 α_1-Prozeß

Bei ca. 270 K fiel die Integralintensität von PE mit steigender Temperatur stärker ab als im übrigen Temperaturbereich (Abb. 12), bei 280 K trat in der Temperaturkurve der Gitterkonstanten a ein deutlicher Knick auf (Abb. 11). Kakizaki und Hideshima (24) berichten von dem Auftreten eines Relaxationsprozesses (α_1) in diesem Temperaturbereich bei ca. 270 K .
Untersuchungen des thermischen Verhaltens von PE mit der DSC-Methode zeigten, daß ab 280 K die ersten Kristallite aufschmelzen (62). Die beobachteten Phänomene beruhen auf einem Premelting-Prozeß, dessen Einsetzen sich wieder mit der Annahme deuten läßt, daß an den Bewegungsänderungen Kinken beteiligt sind und daß die plötzliche Änderung der Bewegungsmoden sowohl in amorphen als auch in gestörten kristallinen Bereichen einsetzt.

Im Temperaturbereich von 270 K ändert sich die Lage des Kink-Gleichgewichts zwischen kristallinen und amorphen Domänen indem die Kinken entlang der Kette aus dem Amorphen in die kristallinen Bereiche wandern und dort die Fehlordnung erhöhen, was sich in einem stärkeren Abfall der Integralintensität und einer Änderung des Ausdehnungskoeffizienten bemerkbar macht.

6. Polyvinylidenfluorid

6.1 Vorbemerkungen

Obwohl das Polyvinylidenfluorid chemisch einfach aufgebaut ist, kann es in drei unterschiedlichen Kristallstrukturen vorliegen, diese Formen I, II und III sind alle bei Raumtemperatur beständig (40). Neben der Aufklärung des Polymorphismus war das Relaxationsverhalten von Polyvinylidenfluorid Gegenstand einer Reihe von Experimenten. Dielektrische Untersuchungen ergaben, daß hauptsächlich in drei Temperaturbereichen verschiedene Bewegungen stattfinden. Verlustmaxima traten bei Frequenzen von 10-10^3 Hz bei 196 $\pm$ 17 K, 242 $\pm$ 10 K und bei 350 $\pm$ 18 K auf (41). Diese Prozesse wurden mit γ, β und α bezeichnet. In den Temperaturkurven der mechanischen Dämpfung trat bei 283 K ein zusätzliches Maximum als Schulter auf, dieser Prozeß wurde mit β' gekennzeichnet (42). Mit der TSD-Technik konnte auch hier nachgewiesen werden, daß die auftretenden Relaxationsbanden eine Feinstruktur besitzen (43). In der Tabelle 3 sind einige Literaturdaten zusammengefaßt.

Tabelle 3: Thermische Bewegungen in Polyvinylidenfluorid (PVF_2).

T_1/K	T_2/K	T_3/K	T_4/K	T_5/K	T_6/K	T_m/K	Methode	Frequenz [Hz]	Ref.
	γ	β	β'		α				
						443	DTA		
		233	283		363		dyn.-mech.	1	(42)
	178	238	263		333		TSD		(43)
	173	238			323		dielektr.	10	(44)
		233			363		dielektr.	10^3	(45)
		238	285				dilatometr.		(41)
87		220	273		353		RKWS 1)		
		235					RWWS 2)		

1) Diffuse RKWS
2) Bragg-Abstände

Der γ-Prozeß wurde durch die Bewegungen kurzer Rückgratketten in amorphen Bereichen erklärt (45).

Auf Grund von dilatometrischen und kalorimetrischen Messungen identifizierte man den β-Prozeß als Glasübergang (46). Kakutani (47) konnte zeigen, daß die Temperaturlage des β'-Maximums aus dynamisch-mechanischen Messungen stark von der thermischen Vorgeschichte der PVF_2-Proben abhängt. Diese Beobachtungen haben Enns und Simha (41) veranlaßt, den β'-Prozeß eingehender dilatometrisch an verschieden thermisch vorbehandelten Proben zu studieren. Durch Aufschmelzen der Präparate und anschließendes Abschrecken bei Raumtemperatur bzw. $0\,^{o}C$ wurde der Kristallanteil variiert, ein anschließendes Tempern bewirkte eine Veränderung der Kristallitgröße.

Die Temperaturlage des β'-Prozesses wird durch derartige morphologische Veränderungen stark beeinflußt und daraus geschlossen, daß es sich bei dem β'-Prozeß um einen zweiten Einfrierprozeß handelt.

Im teilkristallinen Polyvinylidenfluorid sollen demnach zwei Glasübergänge bei $T_G(L) \approx 235\ K$ und $T_G(U) \approx 280\ K$ erfolgen.

Der α-Prozeß bei der höchsten Temperatur soll nach übereinstimmender Meinung durch Bewegungen im Kristallinen verursacht werden (44-47). Im folgenden werden die durchgeführten RKWS- und RWWS-Untersuchungen beschrieben und einzelne Prozesse diskutiert.

6.2 Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung

Die RKWS-Experimente wurden nach dem beschriebenen einfachen Verfahren durchgeführt. Gemessen wurde die Intensität der diffusen RKWS bei dem festen Streuwinkel $2\theta = 6$ über einen weiten Temperaturbereich. Die Temperaturkurve der diffusen RKWS von PVF_2 zeigt vier Unstetigkeiten in der Kurvensteigung bei 87 K, 220 K, 273 K und 353 K, wie den Abbildungen 20 und 21 zu entnehmen ist.

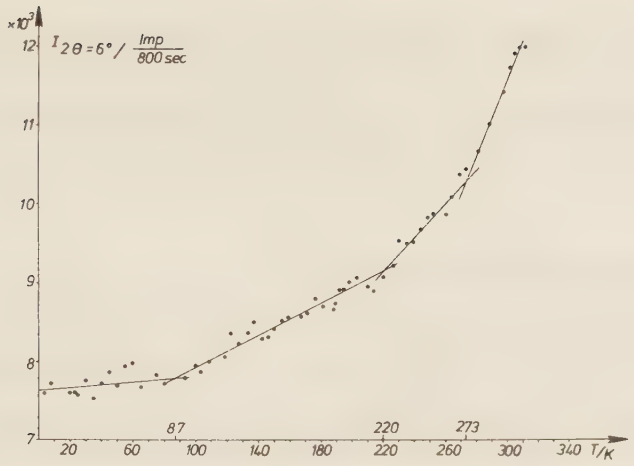


Abb. 20: Diffuse RKWS von PVF_2 in Abhängigkeit von der Temperatur.

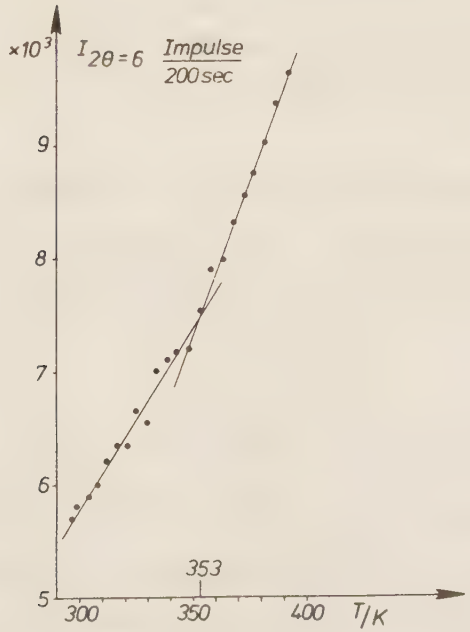


Abb. 21: Diffuse RKWS von PVF_2 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Ein Vergleich mit den in Tabelle 3 aufgeführten Literaturwerten ergibt, daß mit der RKWS der β-, β'- und der α-Prozeß beobachtet wurden. Die zusätzlich röntgenographisch gefundene Änderung des Bewegungsmechanismus bei $T_1 = 87$ K in PVF_2 wurde von anderen Autoren nicht festgestellt.

6.3 Röntgenweitwinkelstreuung

Zur Beantwortung der Frage nach den Domänen, kristallin oder amorph, in denen die Bewegungsmoden stattfinden, haben wir auch hier die Temperaturabhängigkeit der Bragg-Reflexe und der Integralintensität untersucht. Die Variation der Gitterkonstanten a und b der orthorhombischen Einheitszelle von PVF_2 als Funktion der Temperatur wurde bisher nicht beschrieben. Wir haben aus den beiden ersten RWW-Reflexen unter der Annahme, daß das untersuchte PVF_2 in einer orthorhombischen Kristallform vorliegt, die Gitterkonstanten a und b nach den Gleichungen [2-24] und [2-25] berechnet und als Funktion der Temperatur aufgetragen. In Abbildung 22 ist das Ergebnis dargestellt.

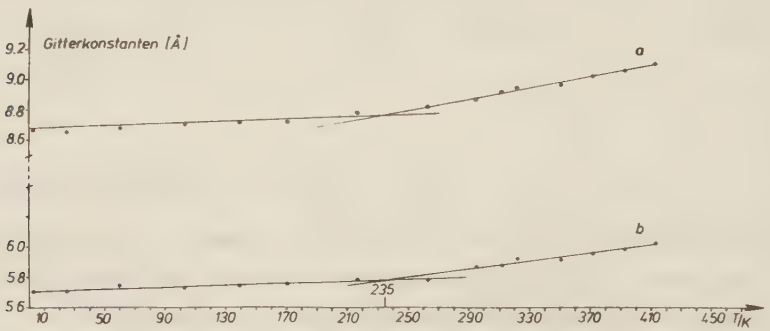


Abb. 22: Gitterkonstanten a und b von PVF_2 als Funktion der Temperatur.

Die Temperaturkurven der Gitterkonstanten in Richtung der a- und in Richtung der b-Achse zeigen bei 235 K einen deutlichen Knickpunkt. Er liegt im Bereich des β-Prozesses. Unterhalb von 235 K beträgt der Ausdehnungskoeffizient in a-Richtung $\alpha_{a_1} = 6{,}26 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}$, oberhalb $\alpha_{a_2} = 2{,}01 \cdot 10^{-4}\ K^{-1}$. Der Ausdehnungskoeffizient

in b-Richtung ändert sich von $\alpha_{b_1} = 6,04 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}$ auf $\alpha_{b_2} = 2,44 \cdot 10^{-4}\ K^{-1}$. Die Ausdehnungskoeffizienten wurden wieder auf die Anfangswerte der Geraden bei 0 K bzw. 235 K bezogen. Der Temperaturverlauf der Integralintensität ist beim PVF_2 anders als beim PE. Die Integralintensität steigt beim PVF_2 schwach mit der Temperatur an.

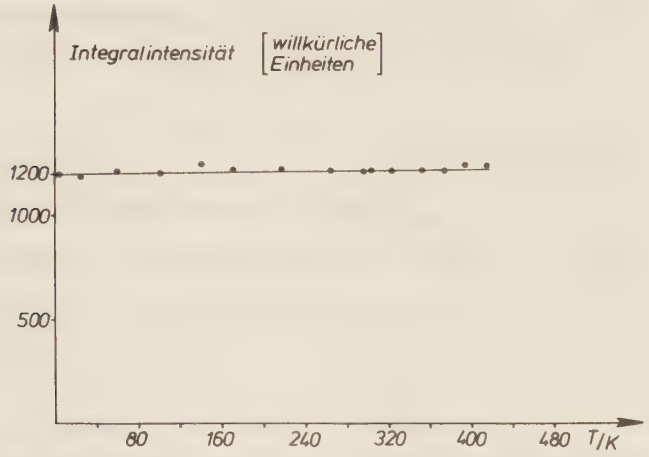


Abb. 23: Integralintensität von PVF_2 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für die Änderungen der Integralintensität I_{hk0} mit der Temperatur gelten wieder die gleichen Überlegungen wie beim PE (siehe S. 29) und wir können uns deshalb bei der Deutung des Kurvenverlaufs auf die Gleichungen [2-28] und [2-29] beschränken.

$$D(s) = e^{-4\pi^2 \langle u^2 \rangle s^2}$$

$$\langle u^2 \rangle = \langle u_T^2 \rangle + \langle u_D^2 \rangle$$

Da der die thermisch induzierten Gitterschwingungen beschreibende Ausdruck - wie schon mehrfach erwähnt - prinzipiell nur zunehmen kann, muß im Fall des PVF_2 $\langle u_D^2 \rangle$ mit steigender Temperatur abnehmen, was eine Reduzierung der räumlichen Fluktuation oder eine Zunahme der Ordnung mit steigender Temperatur bedeutet.

Der relative Unordnungsparameter Δk wurde aus der Gesamtintegralintensität der beiden Nachbarreflexe bei $2\theta_{max} \approx 17,8$ und $2\theta_{max} \approx 19,5$ berechnet und hat bei 400 K den Wert -0,73 .

6.4 Struktur und thermische Bewegungen in PVF_2

Nach unseren Messungen betragen die Gitterparameter der orthorhombischen Einheitszelle im PVF_2 in a-Richtung 8,87 Å und in b-Richtung 5,85 Å.
Lando, Olf und Peterlin (40) fanden für genau definierte PVF_2-Proben in der Form I für a einen Wert von 8,47 Å, für b einen Wert von 4,90 Å und in der Form II die Werte a = 9,66 Å und b = 4,96 Å. Die Abweichungen erklären sich dadurch, daß unser Präparat in einer Mischform I/II vorliegt, was durch den Herstellungsprozeß bedingt ist.
Ein Vergleich der Ausdehnungskoeffizienten α_{a_1} und α_{b_1} bzw. α_{a_2} und α_{b_2} zeigt, daß diese von der gleichen Größenordnung sind. Das Achsenverhältnis a/b variiert mit der Temperatur geringfügig, es beträgt bei 3 K 1,52 , bei 217 K 1,52 und bei 413 K 1,51; eine Anisotropie in der thermischen Ausdehnung wie bei Polyäthylen besteht beim PVF_2 nicht.

6.4.1 β-Prozeß

In der Temperaturkurve der diffusen RKWS trat bei 220 K ein ausgeprägter Knick auf (Abb.20) und die RWWS-Experimente ergaben eine Änderung des Ausdehnungskoeffizienten bei 235 K (Abb.22).
Boyer (27) schloß in seiner Arbeit über das Auftreten von doppelten Glasübergängen in semikristallinen Polymeren nicht aus, daß die Änderung der Bewegungsmechanismen bei der tieferen Glastemperatur T_G(L) grundsätzlich auch in pseudokristallinen Strukturen erfolgen könne. Ein Phasenübergang, wie ihn die Umwandlung eines geordneten Kristalls in einen "flüssigen" darstellt, ist ein Übergang 1.Ordnung und sollte einen Sprung in der Temperaturkurve der Gitterkonstanten bewirken. Man kann demgegenüber die beobachteten Phänomene wieder mit dem Vorliegen von intrakristallinen Baufehlern erklären. Lando und Doll (48) wiesen eine partielle Isomerie in PVF_2 nach, welche durch Kopf-Kopf-Verknüpfungen verursacht wird. Ein Ausschnitt aus einer fehlerhaften PVF_2-Kette ist in der folgenden Abbildung 24 dargestellt.

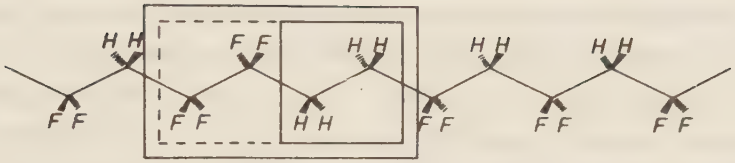


Abb. 24: Sequenzfehler in einer PVF_2-Kette.

Durch Kopf-Kopf-Verknüpfungen enthält eine synthetisierte PVF_2-Kette eine gewisse Anzahl von PE-, PTFE- und PETFE-Bausteine entlang der Kette. Zweifellos verhindern diese beim chemischen Herstellungsprozeß aufgetretenen Verknüpfungsfehler eine störungsfreie parallele Aneinanderlagerung der Ketten während der Kristallisation; die Auswirkungen sind Baufehler im Kristallinen.
Innerhalb solcher gestörten kristallinen Bereiche erfolgen die durch die RWWS-Experimente nachgewiesenen Änderungen der Bewegungsmechanismen gleichzeitig mit Bewegungsänderungen in amorphen Domänen.

6.4.2 α-Prozeß

Im Temperaturbereich, in dem der α-Prozeß stattfinden soll, fanden wir nur in den Temperaturkurven der diffusen RKWS bei 353 K eine Unstetigkeit in der Kurvensteigung. Die RWWS-Experimente lieferten keine Hinweise auf Änderungen der Bewegungsmechanismen in kristallinen Domänen.

7. Polytetrafluoräthylen

7.1 Vorbemerkungen

Von den fluorhaltigen Polymeren hat das Polytetrafluoräthylen wegen seiner thermischen Beständigkeit eine besondere technische Bedeutung erlangt.
Auch hier galt das Interesse hauptsächlich der Untersuchung von Struktur (49) und thermischer Bewegung (50-52). Mc Crum (50) hat in einer bemerkenswerten Arbeit den Torsionsmodul an PTFE-Präparaten mit variierendem Kristallanteil in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt und drei Hauptrelaxationsprozesse gefunden, die γ-, β- und α-Relaxationen, deren Maxima bei ca. 180 K, 300 K und 400 K liegen. Messungen des dielektrischen Verlustwinkels bei einer Frequenz von 1 kHz in einem Temperaturbereich von 80-600 K ergaben die Existenz zweier weiterer Bewegungsarten bei 133 K und 353 K (51).
Zusätzlich traten bei dilatometrischen Untersuchungen in den Temperaturkurven des spezifischen Volumens im Bereich von 208 bis 238 K deutliche Abweichungen in der Kurvensteigung auf (52). Bewegungsänderungen in diesem Bereich wurden mit β' gekennzeichnet (52).
In Tabelle 4 sind die erwähnten Prozesse nochmals aufgeführt.

Tabelle 4: Thermische Bewegungen in Polytetrafluoräthylen.

T_1/K	T_2/K	T_3/K	T_4/K	T_5/K	T_6/K	T_m/K	Frequenz (Hz)	Methode	Ref.
	γ	β'	β		α				
						615		DTA	
		208-238			393-418			dilatometr.	(52)
	177		291		399		1	dynam.	(50)
133w	188m		288s	353w	433s		10^3	dielektr.[1]	(51)
	185		270	353	420			RKWS[2]	
			280					RWWS[3]	

1) w = weak , m = medium, s = strong
2) Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung
3) Bragg-Abstände

Entsprechend den oben diskutierten Polymeren PE und PVF_2 ist die Zuordnung der einzelnen Relaxationsphänomene zu den Domänen,amorph oder kristallin, beim PTFE bis auf den β-Prozeß weitgehend ungelöst.

Der γ-Prozeß bei ca. 180 K soll auf Änderungen der Bewegungsmechanismen in amorphen Domänen unter Beteiligung einer geringen Anzahl von Atomen zurückzuführen sein (50).

Bei der Temperatur des β-Prozesses erfolgt im PTFE der bekannte Übergang 1. Ordnung im Kristallinen (53). Im festen Zustand existiert das PTFE in vier Phasen, deren Druck- und Temperaturabhängigkeit das Phasendiagramm in Abbildung 25 wiedergibt (54). Die trikline Phase II geht bei Temperaturerhöhung unter einem Druck von 1 kbar bei ca. 300 K zuerst in die hexagonale Phase IV und danach in die ebenfalls hexagonale Phase I über, die gestrichelte Linie verdeutlicht diese Übergänge. Die monokline Phase III ist nur bei höherem Druck beständig.

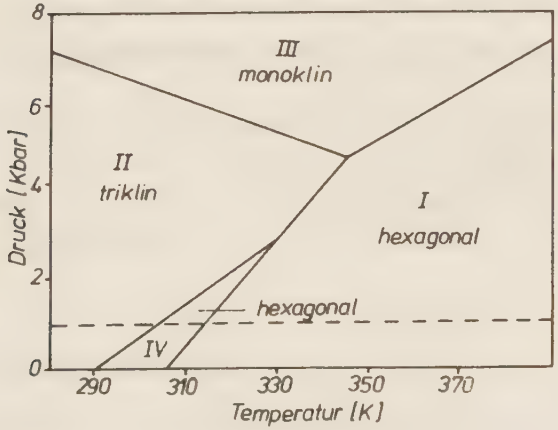


Abb.25: Phasendiagramm von PTFE.

Diese Modifikationsänderungen sind begleitet von einer Konformationsänderung des Helix-Moleküls, auf die wir später noch näher eingehen werden.
Krum und Müller (51) haben den Einfluß des Kristallanteils auf das dielektrische Verhalten untersucht. Danach wachsen die dielektrischen Relaxationsstärken tg δ bei den Temperaturen T_5 und T_6 mit steigender Kristallinität. Die Autoren schließen daraus, daß hier Änderungen der Bewegungsmoden langer Kettenteile im Kristallinen erfolgen. Mc Crum (50) kommt auf Grund seiner Ergebnisse aus Messungen des mechanischen Verlustwinkels an Proben verschiedener Kristallinität zum entgegengesetzten Schluß, er korreliert den α-Prozeß mit amorphen Domänen.
Im folgenden werden die Ergebnisse aus Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung und der Integralintensität für PTFE wiedergegeben. Ergänzend wurden dilatometrische Messungen durchgeführt.

7.2 Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung

Die RKWS-Experimente erfolgten an einer unverstreckten PTFE-Folie von der Temperatur des flüssigen Heliums an bis ca. 430 K; die Abbildungen 26 und 27 zeigen die Ergebnisse.

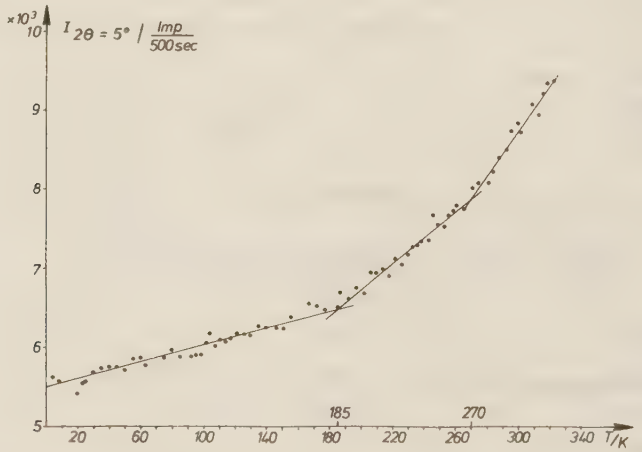


Abb.26: Diffuse RKWS von PTFE bei $2\theta = 5^{\circ}$ in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 4 K bis 340 K .

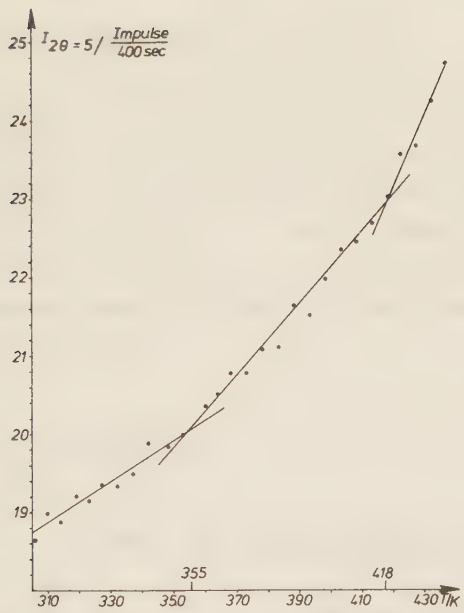


Abb.27: Diffuse RKWS von PTFE bei $2\theta = 5^{o}$ im Bereich von 290 K bis 430 K.

Die Temperaturkurven der diffusen RKWS von PTFE weisen insgesamt vier Knickpunkte auf: bei 185 K, 270 K, 355 K und 418 K. Durch RKWS-Messungen werden der γ-, der β-, der α-Prozeß und der von Krum und Müller gefundene Relaxationsprozeß bei T_5 nachgewiesen.

7.3 Röntgenweitwinkelstreuung

Untersucht wurde die Temperaturabhängigkeit der Lage $2\theta_{max}$ des ersten RWW-Reflexes und der Integralintensität über einen weiten Temperaturbereich. In Abbildung 28 sind die Bragg-Abstände als Funktion der Temperatur dargestellt.
Die Temperaturkurve der Bragg-Abstände hat im Bereich von 260 K bis 310 K einen Sprung; der β-Prozeß ist aus unseren RWWS-Untersuchungen deutlich erkennbar.

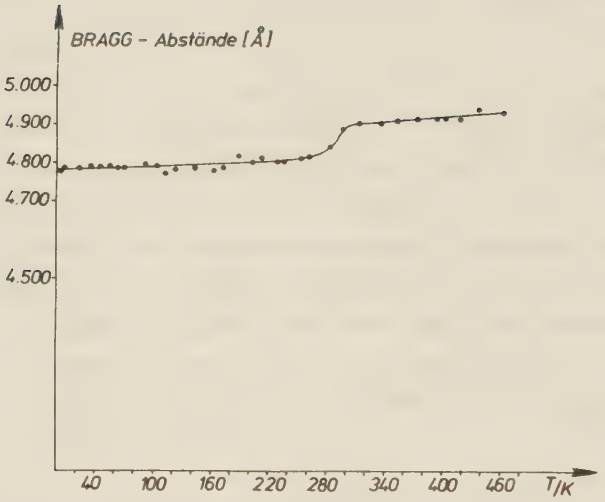


Abb.28: Bragg-Abstände aus dem ersten RWW-Reflex ($2\theta = 18^{o}$) von PTFE als Funktion der Temperatur.

Die Integralintensität steigt mit der Temperatur an (Abb.29). Den Anstieg kann man mit den gleichen Argumenten wie beim PVF_2 erklären. Mit steigender Temperatur muß auch hier die räumliche Fluktuation ab-, der Ordnungszustand folglich zunehmen.

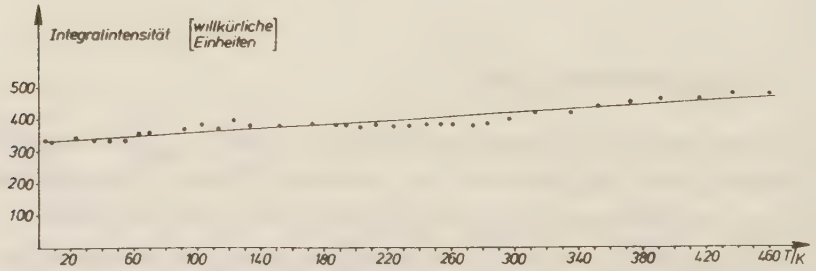


Abb.29: Integralintensität ($2\theta = 18^{o}$) von PTFE als Funktion der Temperatur.

7.4 Dilatometrische Messungen an PTFE

Zum qualitativen Vergleich mit der röntgenographisch bestätigten Phasenumwandlung im PTFE wurde die Temperaturabhängigkeit des Volumens und des kubischen Ausdehnungskoeffizienten thermomechanisch verfolgt. Die Temperaturkurven sind in Abbildung 30 dargestellt. Die Volumenkurve entspricht in etwa dem theoretischen Verlauf; wegen der endlichen Aufheizgeschwindigkeit hat sie am Umwandlungspunkt einen Wendepunkt statt des geforderten Sprunges. Dem entspricht ein Maximum in der $\alpha(T)$-Funktion.

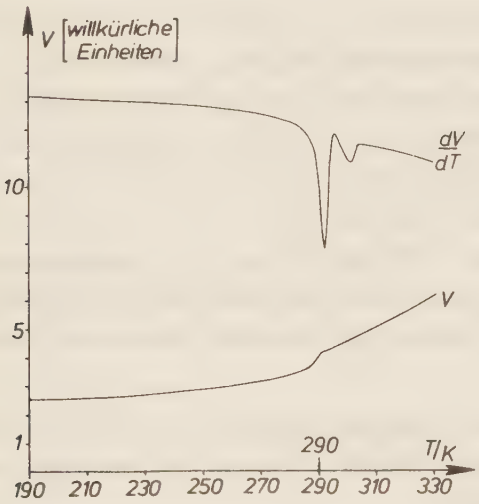


Abb.30: Volumen und thermischer Ausdehnungskoeffizient α von PTFE in Abhängigkeit von der Temperatur.

7.5 Struktur und thermisches Verhalten von PTFE

Polytetrafluoräthylen existiert - wie schon erwähnt - in mehreren Kristallmodifikationen. In den uns interessierenden triklinen und hexagonalen Phasen II und IV/I (Abb. 25) sind die Molekülketten in Helixkonformation angeordnet und zwar entfallen unterhalb von ca. 300 K sechs Windungen mit 13 CF_2-Gruppen und oberhalb sieben Windungen mit 15 CF_2-Gruppen auf eine volle Drehung. Die bei Raumtemperatur eintretende Modifikationsänderung von Phase II in Phase IV ist in den Temperaturkurven der Bragg-Abstände und des Volumens (Ausdehnungskoeffizient α) deutlich nachweisbar.
Ebenso ist der nachfolgende Übergang von IV nach I als Nebenmaximum in der $\alpha(T)$-Kurven erkennbar. Eine eindeutige Aussage darüber, daß es sich um einen Übergang im Kristallinen handelt, kann nur aus dem Temperaturverlauf der Bragg-Abstände geschlossen werden, im anderen Fall - den $V(T)$-Kurven - kann sich der thermischen Ausdehnung der kristallinen Bereiche eine thermische Ausdehnung im Amorphen überlagern. Ebenso ist die Deutung des Knicks bei 270 K in den $I(T)$-Kurven der RKWS problematisch. Ein Übergang 1.Ordnung sollte nach (3) einen sprunghaften Anstieg der $I(T)$-Funktion bewirken; eine Unstetigkeit in der Kurvensteigung von $I(T)$ wurde bisher entweder mit amorphen oder intrakristallinen gestörten Bereichen korreliert.

Wir schließen aus dem Gesagten, daß gleichzeitig mit der Modifikationsänderung bei ca. 300 K (β-Prozeß) eine Bewegungsänderung amorpher Kettensegmente in teilkristallinem PTFE einhergeht.

7.5.1 γ- und α-Prozesse

Die Aussagen über die Konformation der Molekülketten in PTFE betreffen Ketten in idealer Anordnung. In Wirklichkeit kann man davon ausgehen, daß die Makrokonformation der PTFE-Ketten mehr oder weniger gestört wird, d.h. die Anzahl von CF_2-Gruppen pro Windungen wird nicht in jedem Fall dem oben angegebenen Verhältnis von 13 : 6 oder 15 : 7 entsprechen.
Die Folge davon sind intrakristalline Baufehler, welche insgesamt mit der Kristallstruktur verträglich sind, da sie den lateralen Abstand der Ketten nicht wesentlich ändern.

Die durch die diffuse RKWS experimentell festgestellten γ- und α-Prozesse werden durch amorphe Kettensegmente und vermutlich durch Molekülketten in Bezirken mit intrakristallinen Baufehlern hervorgerufen und erfolgen abhängig voneinander. Eine direkte Bestätigung durch RWWS-Experimente steht noch aus.

8. Polyäthylentetrafluoräthylen

8.1 Vorbemerkungen

Über die thermischen Bewegungen und die Struktur des Copolymeren aus Äthylen und Tetrafluoräthylen (PETFE) (55-58) liegen bisher im Vergleich zu Polyäthylen und den übrigen fluorhaltigen Polymeren wenige Untersuchungen vor. Das Relaxationsverhalten von PETFE wurde von Starkweather (58) durch Messung der dynamisch-mechanischen und dielektrischen Eigenschaften bestimmt. Bei 1 Hz traten in den log Δ(T)-Kurven drei Maxima bei 153 K (γ), 248 K (β) und 383 K (α) auf, die sogenannten γ- und α-Prozesse sind in dielektrischen Temperaturkurven (10^5 Hz) zu höheren Temperaturwerten verschoben: 238 K (γ) und 443 K (α).

Die Zuordnung der Bewegungsarten geschah auf Grund von Untersuchungen an einer abgeschreckten und einer langsam abgekühlten Probe. Aus diesen Ergebnissen und dem Vergleich der Aktivierungsenergien wurde gefolgert, daß die γ - und α-Prozesse durch Bewegungen kurzer bzw. langer amorpher Kettensegmente verursacht werden, während der β-Prozeß in kristallinen Domänen stattfindet. Im folgenden werden die Untersuchungen der Struktur und des thermischen Verhaltens von PETFE mit den RKWS- und RWWS-Methoden beschrieben, ergänzend wurden dielektrische und dilatometrische Messungen durchgeführt. Der Hochtemperaturprozeß α wurde eingehender untersucht; die Experimente zur Aufklärung dieses Prozesses werden in einem gesonderten Abschnitt (siehe 8.6) dargestellt.

8.2 Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der diffusen RKWS an PETFE erfolgte von 4 K an bis zum Beginn des Schmelzbereichs (460 K) bei einem festen Winkel von $2\theta = 5^o$.

In der Temperaturkurve der diffusen RKWS von PETFE treten insgesamt drei Knickpunkte bei 160 K, 295 K und 390 K auf (siehe Abb.31 und 32). Die Ergebnisse sind den publizierten Werten in Tabelle 5 gegenübergestellt.

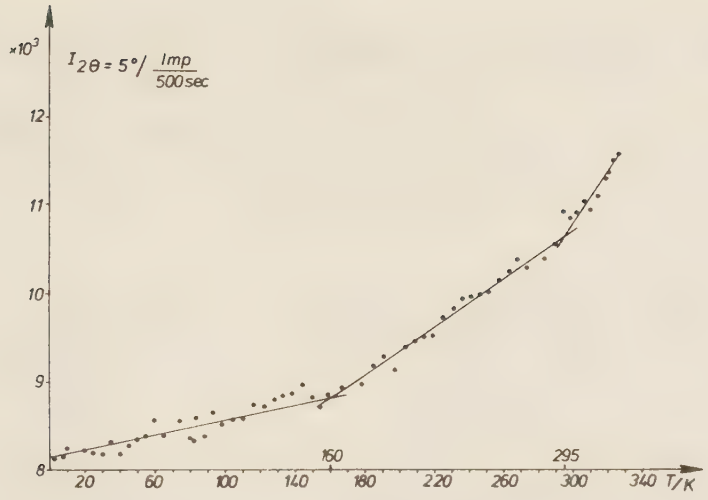


Abb.31: Diffuse RKWS von PETFE in Abhängigkeit von der Temperatur.

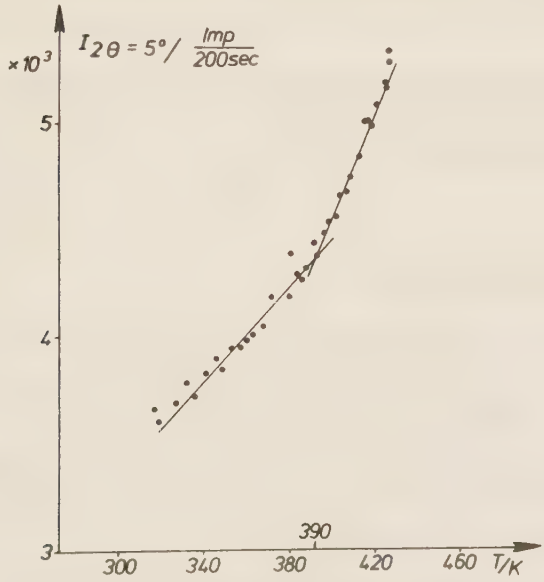


Abb.32: Diffuse RKWS von PETFE in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 5: Änderung der Bewegungsmechanismen in dem Copolymeren aus Äthylen und Tetrafluoräthylen (PETFE).

T_1/K	T_2/K	T_3/K	T_4/K	T_5/K	T_6/K	T_m/K	Frequenz (Hz)	Methode	Ref.
	γ	β	β'	α					
						535			
	153	248		383			1	dyn.-mech.	(58)
	238			443			10^5	dielektr.	(58)
		275		396	487		10^4	dielektr.	
		260		380				dilatometr.	
	160		295	390				RKWS 1)	
	165			390				RWWS 2)	
			295	390				RWWS 3)	

1) Diffuse RKWS
2) Bragg-Abstände
3) Integralintensität

Die diffuse RKWS erfaßt demnach den γ- und α-Prozeß. Der β-Prozeß ist nicht erkennbar, stattdessen wird durch die Messungen eine zusätzliche Änderung der Bewegungsmoden gefunden, die wir mit β' bezeichnen.

8.6 Röntgenweitwinkelstreuung

Bestimmt wurde die Temperaturabhängigkeit der Lage der Röntgenweitwinkelreflexe $2\theta_{max}$ und deren Integralintensität im selben Temperaturbereich wie bei den RKWS-Untersuchungen. In Abbildung 33 sind die Bragg-Abstände von PETFE aus dem ersten RWW-Reflex ($2\theta \approx 19^\circ$) als Funktion der Temperatur wiedergegeben. In den Temperaturkurven findet man zwei Knickpunkte bei 165 K und bei 390 K, bei diesen Temperaturen erfolgt der γ- bzw. der α-Prozeß.

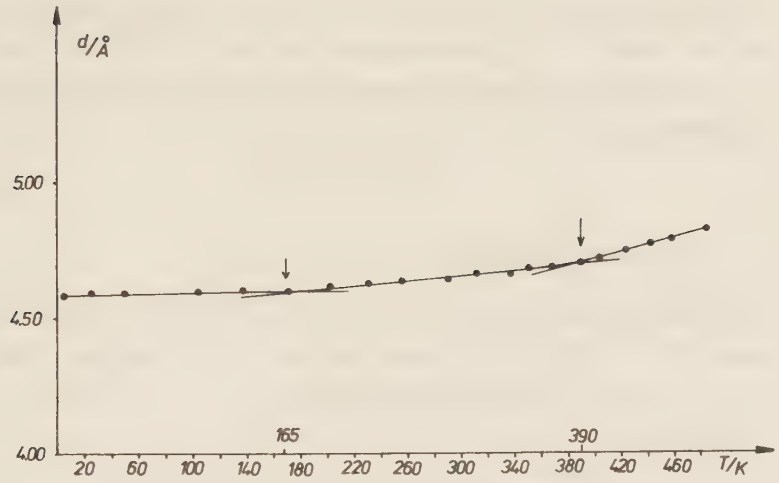


Abb.33: Bragg-Abstände von PETFE aus dem ersten RWW-Reflex ($2\theta \approx 19^{o}$) als Funktion der Temperatur.

Der Temperaturverlauf der Integralintensität ist in Abbildung 34 dargestellt.

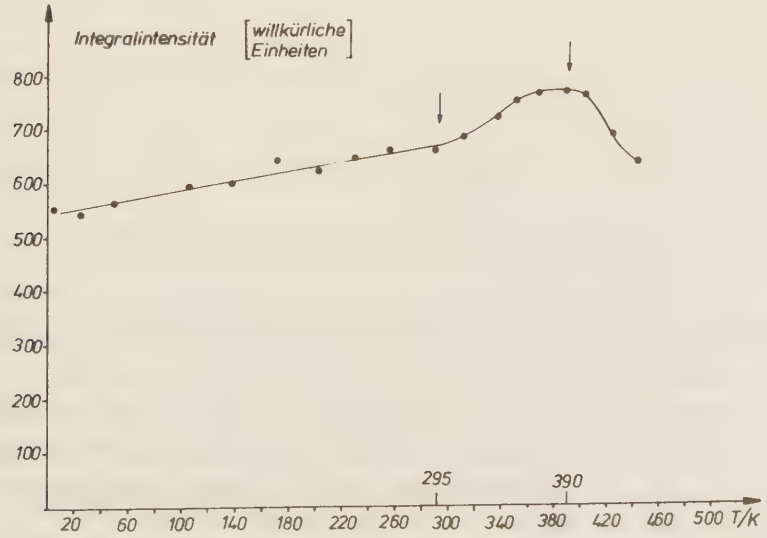


Abb.34: Integralintensität von PETFE ($2\theta \approx 19^{o}$) als Funktion der Temperatur.

Die Integralintensität von PETFE steigt von 3 K bis ca. 295 K ebenso wie beim PVF_2 und PTFE linear an. Im Temperaturbereich von 295 bis 390 K beobachteten wir einen noch stärkeren Anstieg der Temperaturkurve, die schließlich bei 390 K sehr stark abfällt.

8.4 Dilatometrische Messungen

Die kubische Ausdehnung von PETFE in Abhängigkeit von der Temperatur wurde im Bereich von ca. 120 K bis zum Schmelzmaximum (533 K) verfolgt. Dabei wurden die V(T)-Kurven und ihre erste Ableitung registriert. Das Ergebnis ist in Abbildung 35 dargestellt.

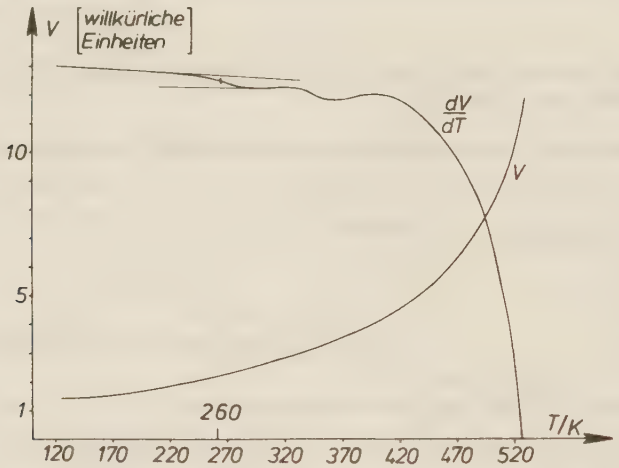


Abb.35: Volumen und kubischer Ausdehnungskoeffizient von PETFE in Abhängigkeit von der Temperatur.

Man erkennt deutlich in der Temperaturkurve des kubischen Ausdehnungskoeffizienten bei 260 K einen Wendepunkt; in diesem Bereich erfolgt nach Starkweather (58) der β-Prozeß. Der anschließende Wendepunkt bei höheren Temperaturen liegt im Bereich des α-Prozesses.

8.5 Dielektrische Messungen

Die Untersuchungen wurden bei konstanter Frequenz (10,2kHz) und variierender Temperatur durchgeführt. Aus Kapazität und Leitwert läßt sich der dielektrische Verlust nach

[8-1] $$\tan \delta = \frac{G}{2 \pi f \cdot C}$$

berechnen. Darin sind G der Leitwert, f die Frequenz und C die Kapazität.

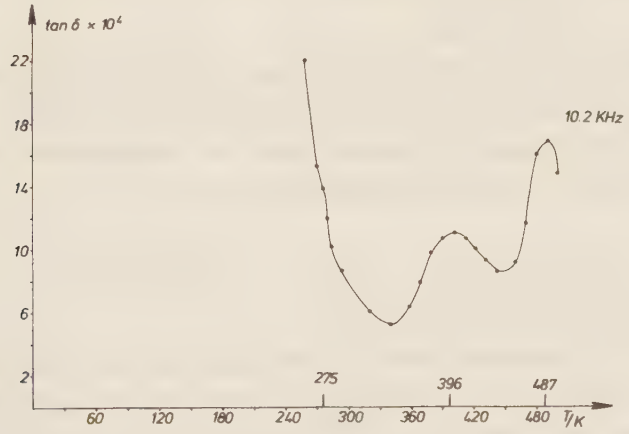


Abb.36: Dielektrische Verluste von PETFE als Funktion der Temperatur bei 10,2 kHz .

In den Temperaturkurven der dielektrischen Verluste treten zwei deutlich sichtbare Maxima bei 396 und 487 K sowie eine Schulter bei 275 K auf. Berücksichtigt man die Frequenzabhängigkeit der Temperaturlage von Relaxationsprozessen, so ist die in Tabelle 5 getroffene Zuordnung akzeptabel; der 487 K-Prozeß korrespondiert mit einem Prozeß im Schmelzbereich, bei 396 K ist der α- und bei 275 K der β-Prozeß zu erkennen. Die weiteren Experimente zur Aufklärung des α-Prozesses erfolgten an chemisch und physikalisch modifizierten Proben, die besonders charakterisiert wurden.

8.6 Experimente zur Aufklärung des α-Prozesses in PETFE

8.6.1 Probenmaterial

Die folgenden Untersuchungen wurden an vier PETFE-Proben von verschiedenen Herstellerfirmen vorgenommen. Die Präparate werden im folgenden mit PETFE 1 bis PETFE 4 bezeichnet.

PETFE 1: Tefzel 280 Firma Du Pont de Nemours
PETFE 2: Tefzel 200 " " "
PETFE 3: Hostaflon ET Firma Hoechst AG.
PETFE 4: Aflon Cop 88 Asahi

Aus den gelieferten Granulaten stellten wir Preßlinge geeigneter Dicke (0,5 mm) oder Extrudate mit einem Durchmesser von 1-2 mm her. Um eventuell dabei entstandene Vorzugsorientierungen zu zerstören, wurden die Preßlinge vor den Messungen bei 474 K einen Tag lang unter N_2 getempert.

8.6.2 Chemische Kettenstruktur von PETFE

Die Bestimmung der chemischen Bruttozusammensetzung und die Sequenzanordnung von Strukturelementen entlang der Kette erfolgte aus ESCA-Spektren (59). Für fluorhaltige, nicht lösliche Copolymere ist dies die geeignete Untersuchungsmethode. Man erhält die folgenden Informationen: 1) Die chemische Bruttozusammensetzung des Polymeren, d.h. im Falle der Copolymeren die Molprozente der inkorporierten Monomeren, 2) den strukturellen Aufbau der Copolymere: alternierend, statistisch oder blockartig.

Abbildung 37 zeigt das Kohlenstoff-1S-Spektrum von PETFE 1. Dieses Spektrum wurde wie die übrigen mit dem Programm 3040 der Firma Vacuum Generators geglättet und entfaltet. Die Zerlegung der sich überlappenden Kurven geschah mit dem Kurvenanalysator. Die chemische Bruttozusammensetzung läßt sich aus dem Verhältnis der integrierten Flächen unter den C_{CH_2}-1S - und C_{CF_2}-1S -Peaks errechnen und ist in Tabelle 6 in Molprozenten des fluorhaltigen Monomeren angegeben.

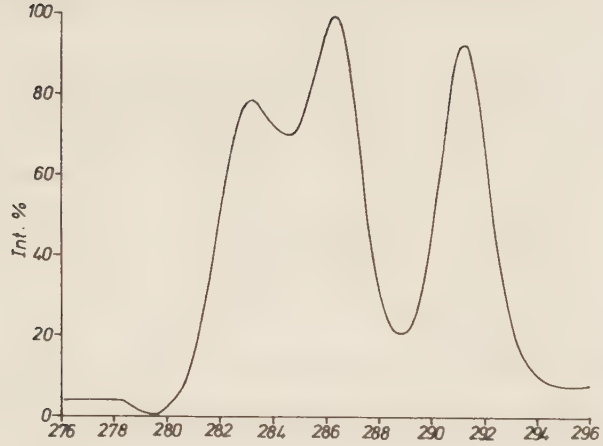


Abb.37: C-1S-Photoelektronenspektrum von PETFE 1.

Tabelle 6: Copolymerzusammensetzung von verschiedenen PETFE-Proben aus dem Verhältnis der Flächen.

Substanz	C_{CH_2} : C_{CF_2}	Mol-% C_2F_4
PETFE 1	1,30 : 1	43
PETFE 2	1,25 : 1	44
PETFE 3	1,09 : 1	48
PETFE 4	1,02 : 1	49

Aussagen über die Art der Verknüpfung der Monomeren E und TFE und damit über die Sequenzfolge von Strukturelementen entlang der Kette erhält man aus dem Betrag der Bindungsenergien. Diese wurden ermittelt nach

$$E_b = h \cdot \nu - E_{kin} \quad .$$

Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 7.

Tabelle 7 : Werte der Bindungsenergien E_b der C-1S-Niveaus von verschiedenen PETFE-Proben.

Substanz	$E_b(C_{CH_2}\text{-}1S)$ / eV	$E_b(C_{CF_2}\text{-}1S)$ / eV	chem.Versch./ eV
PETFE 1	286,3	291,2	4,9
PETFE 2	286,3	291,0	4,7
PETFE 3	286,3	291,1	4,8
PETFE 4	286,3	291,1	4,8

Ein Vergleich mit den von Clark (59) ermittelten Daten für die Monomeren Polyäthylen E und Tetrafluoräthylen TFE ergab, daß eine Blockstruktur bei den vorliegenden Polymeren ausgeschlossen werden kann, die Sequenzfolge muß entweder statistisch oder alternierend sein.

Die Häufigkeit von Sequenzfehlern ergibt sich direkt auf Grund folgender Überlegungen: Die 1S-Energien des Kohlenstoffs in einem Polymeren hängen von der Art und Anzahl der direkt oder an das Nachbarkohlenstoffatom gebundenen Liganden ab. So nimmt die C-1S-Energie mit steigender Elektronegativität der Liganden zu. Die Bindungsenergie des C-1S-Niveaus eines wasserstoffhaltigen Kohlenstoffatoms (CH_2-Gruppe) ist um 4,8 eV geringer als die eines zweifach fluorierten C-Atoms (CF_2-Gruppe), denn die Elektronennegativität von Fluor ist größer als die des Wasserstoffs (Tabelle 7). Kommt es zu einer Kumulation von Fluoratomen, so führt dies zu einer Erhöhung der Bindungsenergie des umgebenen C-Atoms. Das Präparat PETFE 1 hat die höchste Bindungsenergie $E_b(C_{CF_2}\text{-}1S)$, dort sollte man folglich eine größere Konzentration von Sequenzfehlern erwarten.

8.6.3 Relative und absolute Kristallanteile von PETFE

Zur Bestimmung einer relativen Kristallinität $x_{rel,kalor.}$ dienten die im Bereich von 293 K bis 553 K aufgenommenen DSC-Kurven. Die Aufheizrate betrug $8^{o}C/min$. Kristallinität soll hier einen höheren Ordnungszustand als den des Amorphen bedeuten, auch nematische oder smektische Strukturen können einen Beitrag zur

Schmelzenthalpie liefern. Eine kalorimetrische Ermittlung der absoluten Kristallinität scheiterte daran, daß die Kristallitschmelzenthalpie ΔH für das Copolymere aus Äthylen und Tetrafluoräthylen nicht bekannt ist. Man kann aber für die Proben einen relativen Kristallinitätsgrad berechnen, wenn man die planimetrierten Flächen unter den DSC-Diagrammen durch die jeweiligen Einwaagen dividiert und die Werte auf eine Probe bezieht. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 8: Aus kalorimetrischen Messungen ermittelte relative Kristallinitätsgrade $x_{rel,kalor.}$ für verschiedene PETFE-Proben.

Probe	$x_{rel,kalor.}$
PETFE 1	1,47
PETFE 2	1,00
PETFE 3	1,23
PETFE 4	1,20

Weiter ist es möglich, den absoluten Kristallanteil x_{cr} aus den amorphen und kristallinen Dichten der Präparate nach

$$[8\text{-}2] \qquad x_{cr} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_{cr} - \rho_a} \cdot \frac{\rho_{cr}}{\rho}$$

ρ - Gesamtdichte

ρ_a - Dichte des amorphen Anteils

ρ_{cr} - Dichte des kristallinen Anteils

zu berechnen. Die Dichten der amorphen Anteile wurden aus den Temperaturkurven des spezifischen Volumens erhalten (60).

Voraussetzung für die Abschätzung von ρ_a ist, daß die jeweiligen Glasübergangstemperaturen bekannt sind. In unserem Fall wurden die röntgenographisch festgelegten T_G-Werte verwendet. Abbildung 38 veranschaulicht das Verfahren zur Ermittlung von ρ_a und ρ.

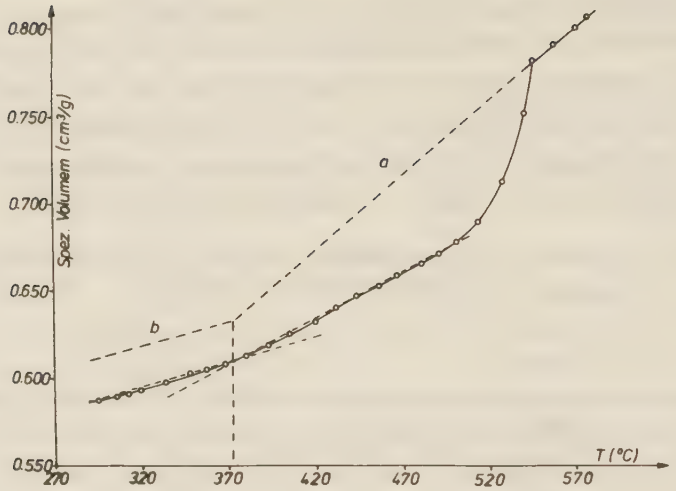


Abb.38: Spezifisches Volumen von PETFE 2 gemessen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für die über den Kristallisationspunkt hinaus extrapolierte Gerade (a) wurde ein Knickpunkt bei der röntgenographisch bestimmten Temperatur T_G angenommen. Für die sich anschließende Gerade (b) wurde unterhalb der Glasübergangstemperatur dieselbe Steigung wie für die gemessene Temperaturkurve des spezifischen Volumens vorausgesetzt. So läßt sich die Dichte des Amorphen in diesem Temperaturbereich durch die gestrichelten Geraden a und b wiedergeben und ein Wert für Raumtemperatur abschätzen.

Die Dichte der kristallinen Anteile läßt sich für einen bestimmten Packungstyp angeben; so errechneten Wilson und Starkweather für ihr Modell eine kristalline Dichte von $\rho_{cr} = 1,916\ g/cm^3$ (56). Unter der Voraussetzung, daß die Extrapolation des ρ_a-Wertes physikalisch sinnvoll und die Abschätzung von ρ_{cr} akzeptabel ist, ergeben sich nach Gleichung [8-2] für die untersuchten Proben Absolutwerte des Kristallanteils x_{cr} zwischen 17 und 38%. Die erhaltenen absoluten Kristallinitätsgrade wurden ebenfalls auf Probe 2 bezogen und die so erhaltenen relativen Kristallinitäten $x_{rel,dil.}$ den kalorimetrisch ermittelten gegenübergestellt (Tab. 9).

Tab. 9 : Vergleich der kalorimetrisch und dilatometrisch bestimmten Kristallinitätsgrade $x_{rel,kalor.}$ und $x_{rel,dil.}$.

Probe	$x_{rel,kalor.}$	$x_{rel,dil.}$	T_G/K
PETFE 1	1,47	1,73	379
PETFE 2	1,00	1,00	373
PETFE 3	1,23	2,25	390
PETFE 4	1,20	2,25	400

Betrachtet man die Kristallinitätsreihen im einzelnen, so fallen die Werte für PETFE 1 heraus.

Bei der Auswertung nach Gleichung [8-2] sind wir von der Voraussetzung ausgegangen, daß die Art der Kettenpackung in allen vier Polymeren gleich ist, d.h. immer der von Wilson und Starkweather vorgeschlagene Packungstyp vorliegt, für den die Autoren eine kristalline Dichte von $\rho_{cr} = 1,916\ g/cm^3$ errechneten. Möglicherweise sind die Unterschiede zwischen $x_{rel,cal}$ und $x_{rel,\rho}$ auf Unterschiede in ρ_{cr} bei den einzelnen Proben zurückzuführen, da die kristallinen Bereiche - wie schon vorher gesagt - stark gestört sind und bei verschiedener Sequenzstatistik unterschiedliche Dichten aufweisen können.

8.6.4 Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Messung der diffusen RKWS an den charakterisierten Präparaten wurden im Temperaturbereich von 270 K bis 500 K bei einem festen Winkel $2\theta = 5^o$ durchgeführt. Abbildung 39 zeigt stellvertretend die Temperaturkurven der diffusen RKWS von PETFE 1 und 2. Man erkennt deutlich Unstetigkeiten in den Kurvensteigungen bei T = 373 K (PETFE 2) und T = 379 K (PETFE 1).

In Tabelle 10 sind die Temperaturwerte der Knickpunkte in den I(T)-Kurven für alle PETFE-Präparate sowie einige Charakterisierungsparameter zusammengestellt.

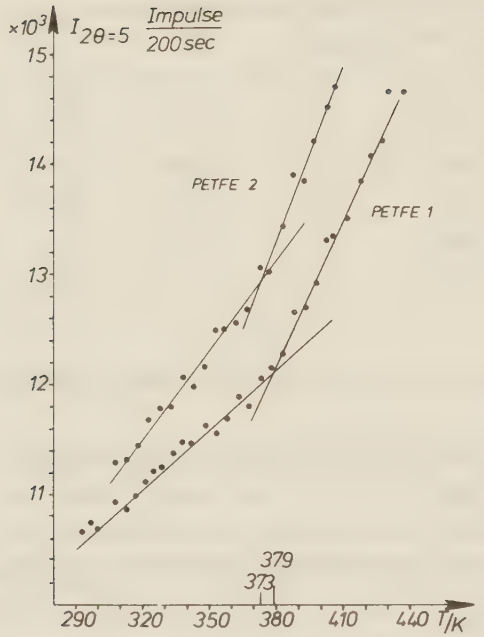


Abb.39: Diffuse RKWS von PETFE 1 und 2 bei $2\theta = 5^{o}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 10: Einfriertemperaturen und Charakterisierungsparameter für verschiedene PETFE-Präparate.

Substanz	T_G/K	$x_{rel,kalor.}$	$x_{rel,dil.}$	Mol-% C_2F_4
PETFE 1	379	1,47	1,73	43
PETFE 2	373	1,00	1,00	44
PETFE 3	390	1,23	2,25	48
PETFE 4	400	1,20	2,25	49

Die Abhängigkeit der Temperaturlage des Übergangspunktes α von der Kristallinität ist ein erster Hinweis, daß auch kristalline Kettensegmente an dem α-Relaxationsprozeß beteiligt sind.

8.6.5 Röntgenweitwinkelstreuung

In Abbildung 40 sind die Bragg-Abstände ($2\theta \approx 19^{o}$) von PETFE 3 als Funktion der Temperatur dargestellt.

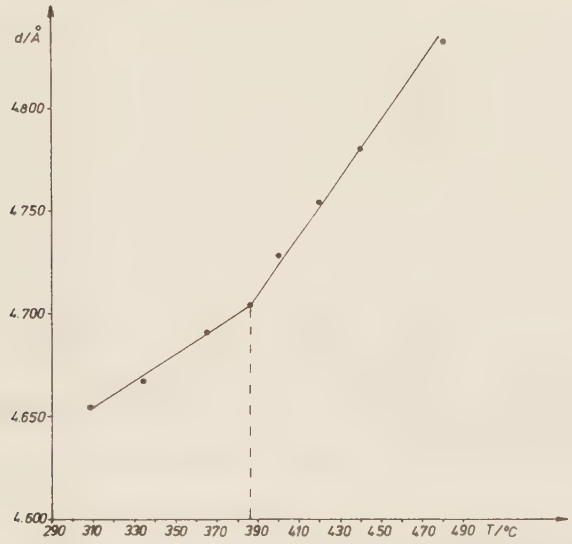


Abb.40: Bragg-Abstände von PETFE 3 ($2\theta \approx 19^{o}$) als Funktion der Temperatur.

Bei 387 K hat die Temperaturkurve einen deutlichen Knick. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem Temperaturverlauf der Integralintensität (Abb. 41), so sieht man, daß bei 390 K ein starker Abfall in der Temperaturkurve der Integralintensität einsetzt.

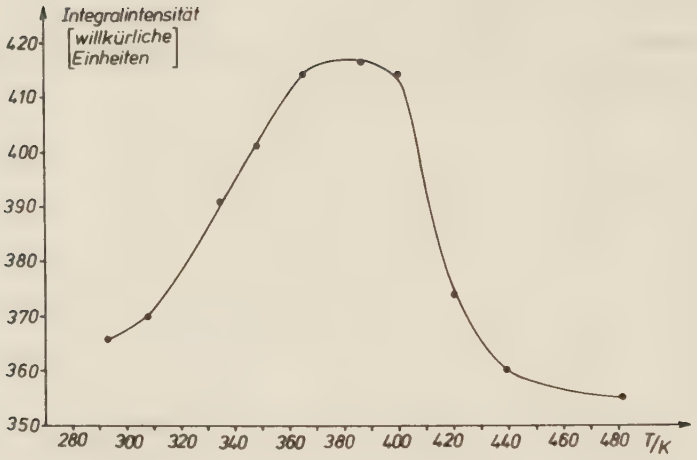


Abb.41: Integralintensität des Äquatorialreflexes ($2\theta \approx 19^{o}$) von PETFE 3 als Funktion der Temperatur.

8.6.6 Dilatometrische Messungen

Die Temperaturabhängigkeit des Volumens V wurde an den vier charakterisierten Präparaten oberhalb der Raumtemperatur untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 42 stellvertretend für PETFE 2 dargestellt.

Bei PETFE 1 tritt ebenfalls ein Knick in den V(T)-Funktionen auf, während beim PETFE 3 und 4 keine Änderungen der Bewegungsmechanismen in diesen Kurven erkennbar sind.

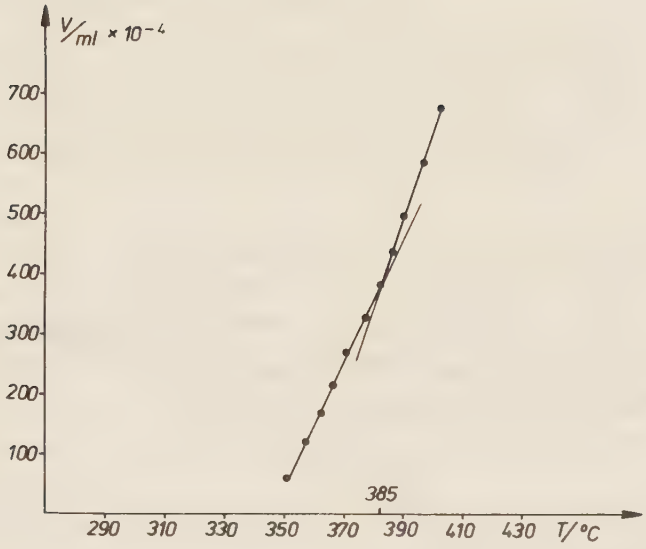


Abb.42: Temperaturabhängigkeit des Volumens von PETFE 2 .

8.6.7 Dielektrische Messungen

Die dielektrischen Verluste von PETFE 3 wurden in Abhängigkeit von der Temperatur für den Bereich von 258 K bis 513 K bei vier verschiedenen Frequenzen (11,2 ; $11{,}2 \cdot 10^2$; $1{,}02 \cdot 10^3$ und $1{,}02 \cdot 10^4$ Hz) gemessen und daraus die Aktivierungsenergie nach

$$[8\text{-}3] \qquad \ln f = \frac{\Delta G^{\ddagger}}{k_B T} + \ln f_o$$

bestimmt, worin f die Meßfrequenz, $\Delta G^{\ddagger}$ die Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Lage der Maxima von tan δ angibt.
Die berechnete Aktivierungsenergie $\Delta G^{\ddagger}$ für den α-Prozeß beträgt 65 kcal/Mol.

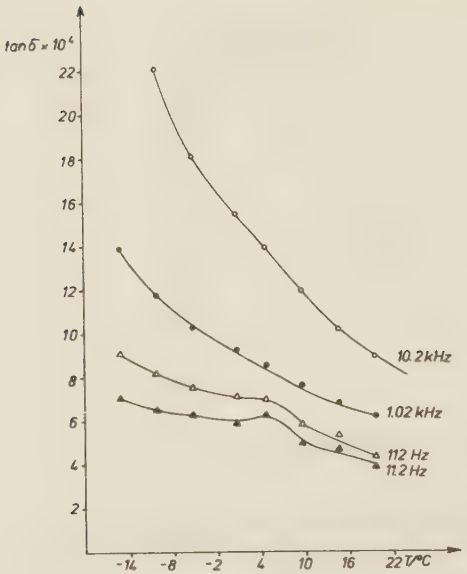


Abb.43:

Dielektrische Verluste in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 250 bis 290 K.

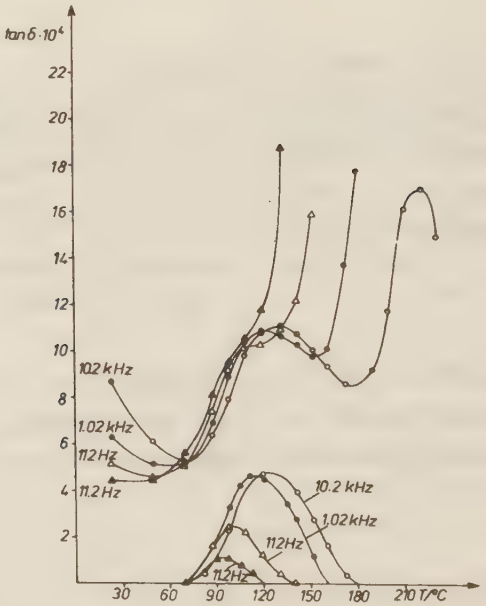


Abb.44:

Dielektrische Verluste in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 290 bis 453 K (PETFE 3).

8.7 Struktur und thermische Bewegungen in PETFE

Wilson und Starkweather (56) schlagen auf Grund von Röntgenmessungen für eine vierfach verstreckte und anschließend gerollte PETFE-Faser eine orthorhombische oder monokline Einheitszelle mit folgenden Parametern vor: a = 9,6 Å, b = 9,25 Å, c = 5,0 Å ($\gamma \simeq 96^{\circ}$),die Ketten sollen darin in einer gestreckten Zick-Zack-Konformation vorliegen.

Sie gehen bei ihren Vorschlägen für die Anordnung der Kettenpackungen von streng alternierenden Makromolekülen aus, d.h. sie ignorieren dabei das Auftreten von Fehlsequenzen in der alternierenden C_2H_4 - C_2F_4 -Folge. Dies ist - wie die ESCA-Messungen zeigen - nicht zulässig. Sequenzfehler bedingen eine Störung der Kettenpackung in den geordneten Bereichen, denn eine perfekte Sequenzfolge zweier benachbarter Ketten bedingt eine bestimmte Parallelpackung, welche durch Fehlfolgen in der Kette partiell gestört wird.

Diese Fehlsequenzen beeinflussen den Strukturfaktor der Einzelkette nur im Sinne einer Substitutionsunordnung, der Effekt sollte sich im wesentlichen in der Dicke der Schichtlinien in einem RWWS-Diagramm bemerkbar machen.

Die Abbildung 45 zeigt die zweidimensionale Photometrie eines Faserdiagramms einer warmverstreckten Probe, welches mit einem Texturfasergoniometer aufge-

Abb.45: Diffuse Röntgenweitwinkelstreuung eines alternierenden PETFE Copolymeren.

nommen wurde. Den beiden Effekten (Fehlfolge in der Einzelkette, Fehlordnung der Packung), die auf Grund ihrer Richtungsabhängigkeit getrennt untersucht werden können, überlagert sich der Effekt der imperfekten Vorzugsorientierung, der die Intensitätsverteilung auf den Schichtebenen zusätzlich verschmiert.

Im folgenden diskutieren wir den Temperaturverlauf der Integralintensität. Der Abbildung 34 kann man entnehmen, daß diese bis ca. 290 K linear mit der Temperatur ansteigt, das bedeutet, da die Amplitude der Gitterschwingungen $\langle u_T^2 \rangle$ mit steigender Temperatur nur zunehmen kann, daß der die Fehlordnung beschreibende Exponent $\langle u_D^2 \rangle$ abnimmt, die räumliche Fehlordnung verringert sich mit steigender Temperatur, wie wir es schon beim PVF_2 und PTFE beobachtet haben. Zwischen 295 K und 390 K steigt die Integralintensität von PETFE stark an, die räumlichen Gitterstörungen verringern sich in diesem Temperaturbereich nochmals.

Faßt man den die Gitterstörungen beschreibenden Faktor $f_D = e^{-4\pi^2 \langle u_D^2 \rangle}$ mit dem Strukturfaktor F_{hk0} zusammen, dann läßt sich für verschiedene Motivanordnungen die Integralintensität berechnen.

Der Strukturfaktor in der [hk0]-Ebene ist durch den Strukturfaktor der Projektion der CH_2- und CF_2-Gruppen in diese Ebene bestimmt und wurde erstens für Änderungen des Anstellwinkels φ zwischen der Zick-Zack-Ebene der C-C-Ketten und der Netzebenennormale der statistisch oder diskret um die Kettenachse verdrehten Ketten und zweitens für verschiedene Positionen der statistisch verteilten Atomachsen berechnet.

Durch Variation des Anstellwinkels φ kann eine Zunahme der Intensität von maximal 4 % erklärt werden, demgegenüber erhält man bei einer statistischen Verteilung der Ketten auf verschiedene Positionen eine Zunahme der Intensität zwischen 33 und 300 %. Den Anstieg der Integralintensität zwischen 3 K und 390 K kann man an Hand von Abbildung 46 erläutern.

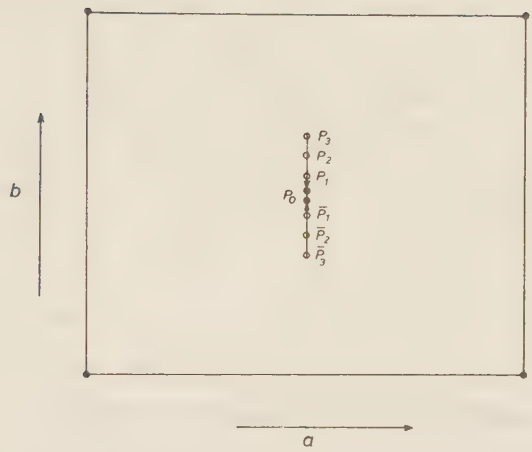


Abb.46: Schematische Darstellung der Projektion der quasihexagonalen Einheitszelle von PETFE in die a,b-Ebene zur Deutung des Temperaturverlaufs der Integralintensität von PETFE

Beim PETFE tritt nur ein RWW-Reflex auf, man beobachtet also keine Separation in 200- und 110-Peaks, wie beim PE. Deshalb nehmen wir an, daß das Copolymere in einer quasihexagonalen Kristallstruktur vorliegt und dementsprechend das Achsenverhältnis a/b im zugehörigen orthorhombischen Kristallgitter gleich $\sqrt{3}$ ist. Den Anstieg führen wir - wie schon erwähnt - auf eine Zunahme des Ordnungszustands zurück, den man sich durch Veränderung der mittleren Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ketten mit der Temperatur vorstellen kann. Bei tiefen Temperaturen befindet sich die mittlere Kette infolge von Fehlstellen außerhalb des Zentrums der Gitterzelle, z.B. an der Position P_3 und mit gleicher Wahrscheinlichkeit an der Position $\bar{P}_3$. Mit steigender Temperatur bewegen sich die Ketten immer stärker, so daß schließlich ein Maximum der mittleren Aufenthaltswahrscheinlichkeit in P_o resultiert. Die Messungen haben gezeigt, daß dieser Vorgang reversibel ist.

In der Abbildung 47 sind zum Vergleich die relativen Unordnungsparameter Δk für PE TFE und die untersuchten Polymeren als Funktion der Temperatur aufgetragen.

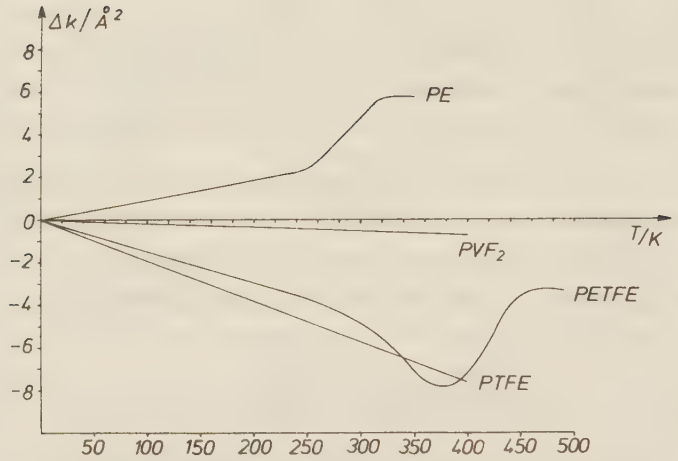


Abb.47: Relative Unordnungsparameter Δk als Funktion der Temperatur.

Nur das Polyäthylen zeigt einen normalen Verlauf, das mittlere Schwankungsquadrat $\langle u^2 \rangle$, welches die Abweichungen der Ketten von der Ideallage beschreibt, wächst mit steigender Temperatur; der Temperaturverlauf von Δk bei den übrigen Polymeren ist dagegen anormal.

8.7.1 γ-Prozeß

In den Temperaturkurven der diffusen RKWS von PETFE trat bei 160 K ein Knick auf (Abb. 31), ebenso in den Bragg-Abständen bei 165 K (Abb.33).Dies bedeutet, daß die mit diesem Prozeß verbundenen Bewegungen nicht nur in den amorphen Bereichen stattfinden, wie Starkweather (58) aus seinen Untersuchungen schloß, sondern auch die kristallinen Bereiche beeinflussen.
Interessant ist ein Vergleich mit den anderen Tieftemperaturprozessen der übrigen untersuchten Substanzen; er wurde in Tabelle 11 durchgeführt.

Tabelle 11: Aktivierungsenergien $\Delta G^{\ddagger}$ für die sogenannten γ-Relaxationen von PE, PVF_2, PETFE und PTFE.

Substanz	Prozeß	Aktivierungsenergie $\Delta G^{\ddagger}$ /kcal/Mol	T/K	Ref.
PE	γ_1	13	153	(24)
PVF_2	γ	10	183	(44)
PETFE	γ	11	153	(58)
PTFE	γ	15	188	(52)

Die Tabelle 11 enthält die in der Literatur übliche Bezeichnung der Relaxationsprozesse, deren Temperaturlage und die zugehörigen Aktivierungsenergien $\Delta G^{\ddagger}$. Die Aktivierungsenergie $\Delta G^{\dagger}$ hat für die aufgeführten Tieftemperaturrelaxationen der untersuchten Substanzen fast den gleichen Betrag; Art und Ausmaß der Kettensegmentbewegungen sollten von vergleichtbarer Größe sein, obwohl wir beim PE und beim PETFE zeigen konnten, daß diese Bewegungen auch die kristallinen Bereiche beeinflussen.

8.7.2 β-Prozeß

In der Temperaturkurve des Ausdehnungskoeffizienten α trat bei 260 K ein Wendepunkt auf (Abb. 35), was als Indiz für das Einsetzen einer glasigen Erstarrung bei dieser Temperatur gewertet werden kann. Durch die RWWS-Experimente wurden keine weiteren Änderungen der Bewegungen im Kristallinen in diesem Temperaturbereich beobachtet, andererseits ergaben dynamisch-mechanische (58) und dielektrische Messungen das Auftreten eines Relaxationsprozesses bei 248 K bzw. 275 K .

8.7.3 β'-Prozeß

Bei 295 K tritt in den Temperaturkurven der diffusen RKWS ein deutlicher Knick auf, bei dieser Temperatur steigt die Integralintensität nochmals sehr stark an. Dies bedeutet, daß die röntgenographisch nachgewiesenen thermischen Bewegungen im Kristallinen stattfinden und eine Folge der thermisch induzierten Zunahme des Ordnungszustandes sind.

8.7.4 α-Prozeß

Bewegungsänderungen bei ca. 390 K in PETFE wurden von uns mit verschiedenen Untersuchungsmethoden nachgewiesen.
In den Temperaturkurven der diffusen RKWS war der sogenannte α-Prozeß deutlich zu erkennen, seine Lage variiert mit dem Kristallanteil der untersuchten Proben von 379 K bis 400 K (Tab.9). Die RWWS-Experimente ergaben die Teilnahme kristalliner Kettensegmente an den Änderungen der Bewegungsmoden bei diesen Temperaturen; der Ausdehnungskoeffizient α_d, der die laterale Abstandsvariation senkrecht zu den Kettenachsen beschreibt, ändert bei 390 K seinen Betrag, dort beginnt auch die Integralintensität abzufallen.
Jedoch handelt es sich beim Hochtemperaturprozeß des PETFE nicht um einen Premelting-Prozeß, wie wir ihn beim Polyäthylen annahmen, bei ca. 390 K findet im PETFE ein Einfrierprozeß statt. Das Eintreten der glasigen Erstarrung des Amorphen hat Auswirkungen auf die kristallinen Anteile, so können homogene Gitterdeformationen durch Spannungswechselwirkungen auftreten oder die Wanderung von Rotationsisomeren aus dem Amorphen entlang der Kette in die kristallinen Domänen unterbunden werden.
Zum Vergleich der einzelnen Hochtemperaturprozesse zwischen den untersuchten Substanzen ziehen wir wieder die Aktivierungsenergien $\Delta G^{\ddagger}$ aus dielektrischen Messungen heran (Tab. 12).

Tabelle 12: Aktivierungsenergien $\Delta G^{\ddagger}$ für die sogenannten α-Relaxationsprozesse von PE, PVF_2, PETFE und PTFE.

Substanz	Aktivierungsenergie $\Delta G^{\ddagger}$ ($kcal/Mol^{-1}$)	T/K	Ref.
PE	25	333	(24)
PVF_2	56	363	(42)
PETFE	66	383	
PTFE	87	403	(52)

Wir haben gezeigt, daß die sogenannten α-Prozesse der untersuchten Polymeren durch Bewegungen von Kettensegmenten von unterschiedlicher Art verursacht werden. Bei allen untersuchten Polymeren wurde die Teilnahme amorpher Systeme am α-Prozeß nachgewiesen, während nicht in jedem Fall kristalline Kettenmoleküle beteiligt sind. Mit zunehmendem Fluorgehalt wird mehr Aktivierungsenergie zur Bewegungsänderung der am α-Prozeß beteiligten Ketten benötigt. In der gleichen Reihenfolge werden die Relaxationstemperaturen zu höheren Werten verschoben.

Das Anwachsen der Aktivierungsenergie kann seine Ursache in der Zunahme der Kettensegmentmasse und dem erhöhten Raumbedarf bei fortschreitender Substitution von H-Atomen durch Fluor haben.
Zur Anregung des α-Prozesses ist im Vergleich zum γ-Prozeß eine größere Aktivierungsenergie erforderlich.

9. Mechanische Eigenschaften von warmverstreckten PETFE-Extrudaten

Ziel dieser Experimente war die Herstellung von Hochmodulfasern mit variierenden Verstreckgraden λ. Die Unterschiede in den Vorzugsorientierungen der Polymerketten sollten aus RWW-Flachfilmaufnahmen bestimmbar sein.
Durch Warmverstrecken von Extrudaten wurden vier Monofilamente erhalten, deren E-Moduln und λ-Werte bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt und für PETFE 2 graphisch aufgetragen (Abb. 48).

Tabelle 13:

Substanz	$E/N/m^2.10^8$	λ
PETFE 1	11,21	1,3
	21,08	2,3
	29,00	3,3
	85,00	7,8
	125,00	9,0
PETFE 2	15,29	1,9
	30,20	2,6
	51,54	4,3
	60,74	5,0
	81,68	6,2
	96,26	7,8
PETFE 3	11,25	1,3
	33,29	2,9
	42,57	5,0
	106,35	6,3
PETFE 4	15,50	1,9
	20,50	2,5
	72,93	5,4
	84,77	7,2

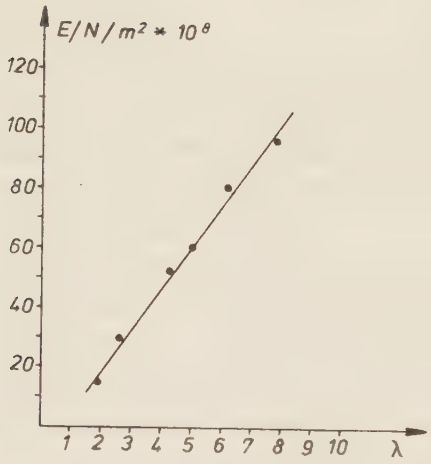


Abb.48: E-Modul von verstreckten PETFE-Proben in Abhängigkeit von dem Verstreckgrad λ.

Der lineare Zusammenhang zwischen E-Modul und Verstreckgrad λ ist auch bei anderen Hochmodulfasern, z.B. PE, gegeben (61).
Durch das nachträgliche Dehnen des Extrudates werden zuerst die Polymerketten bevorzugt in Richtung der angelegten Kraft orientiert, bei höheren Elongationen geschieht derselbe Vorgang in den kristallinen Bereichen, bis sich schließlich von einem bestimmten λ-Wert ab ein konstanter E-Modul einstellt.

Die Unterschiede in den Vorzugsorientierungen der Polymerketten in PETFE-Fasern mit verschiedenen λ-Werten waren so gering, daß sie durch RWW-Messungen nicht nachgewiesen werden konnten. Bei schmelzextrudierten und anschließend verstreckten Proben lassen sich Spannungsrelaxationen durch Schrumpfmessungen nachweisen.

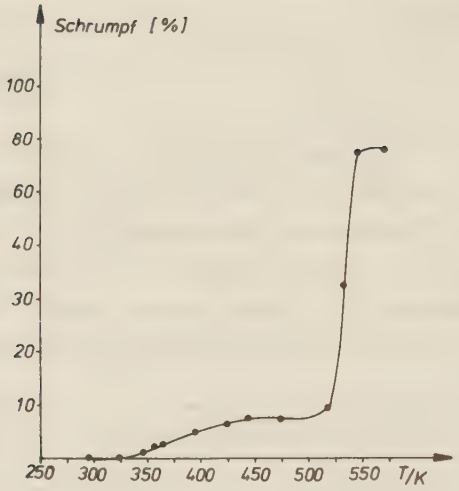


Abb.49: Prozentualer Schrumpf als Funktion der Temperatur einer warmverstreckten PETFE-Probe ($\lambda = 9,0$).

Man kann zwei Bereiche unterscheiden, zuerst setzt eine Spannungsrelaxation bei ca 350 K , also ungefähr 40 K unterhalb des α-Prozesses ein, ein zweiter Mechanismus erfolgt im Schmelzbereich des Präparates.

10. Zusammenfassung

Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Bragg-Abstände, der Integralintensität von RWW-Reflexen und der diffusen RKWS ergaben, daß röntgenographische Methoden zur Aufklärung von Art und Ausmaß von thermischen Bewegungen in teilkristallinen Polymeren gut geeignet sind.

Die Messung der diffusen RKWS als Funktion der Temperatur liefert Informationen, die vergleichbar sind mit den aus Messungen des spezifischen Volumens oder der Wärmekapazität erhaltenen. Im Gegensatz zu früheren Annahmen (2,3) hat diese Arbeit gezeigt, daß nicht nur der Glasübergang mit der diffusen RKWS erfaßt wird, sondern auch andere Arten von Übergängen.

Werden zusätzlich zu den Messungen der diffusen RKWS die Lage und die relative Intensität der kristallinen Interferenzen bestimmt, so erhält man Hinweise für die Zuordnung der beobachteten Übergänge. So kann man deutlich einen "premelting"-Prozeß im Kristallinen von einem Glasübergang im Amorphen unterscheiden, man erhält außerdem Informationen über einen möglichen Einfluß der Bewegungsänderungen im Amorphen auf die kristallinen Bereiche.

Ein Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit den mit anderen Methoden erhaltenen Informationen zeigt, daß die Zuordnung der beobachteten Übergangstemperaturen zu bestimmten Bewegungsmechanismen das wesentliche Problem bei den teilkristallinen Polymeren ist. Die bisherige Einteilung in α-, β- und γ-Prozesse, in Anlehnung an die Untersuchungsergebnisse von amorphen Polymeren, ist offensichtlich willkürlich und physikalisch unsinnig. Während es bei den amorphen Polymeren keine Schwierigkeiten macht, den Glasübergang festzulegen, muß man bei teilkristallinen Polymeren damit rechnen, daß ein solcher Glasübergang mit einem "premelting"-Prozeß im Kristallinen verwechselt werden kann und daß außerdem zwei Glasübergänge auftreten können, wenn zwei verschiedene Arten von amorphen Bereichen (z.B. innerhalb und außerhalb der Lamellensysteme) vorhanden sind.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß röntgenographische Methoden besonders geeignet sind, die Zuordnung der Bewegungsmechanismen zu den verschiedenen Bereichen in den teilkristallinen Polymeren durchzuführen und damit die Grundlage für eine physikalisch sinnvolle Bezeichnung für die beobachteten Übergangstemperaturen zu liefern.

11. Literaturverzeichnis

(1) R.F.Boyer, Transations and Relaxations
in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Suppl. Vol. II, 1978, 745

(2) J. Rathje und W.Ruland, Colloid & Polym.Sci. 254,358 (1976)

(3) W.Wiegand, Dissertation, Marburg 1977

(4) K.H.Illers, Kolloid-Z.Z.Polymere 231, 622 (1967)

(5) F.H.Müller, Kolloid-Z.Z.Polymere 134, 77 (1953)

(6) G.Rehage, Ber.Bunsenges. 74, 796 (1970)

(7) M.Williams, R.Landel und J.Ferry, J.Amer.Chem.Soc. 77, 3701 (1970)

(8) R.Perret und W.Ruland, Kolloid-Z.Z.Polym. 247, 835 (1971)

(9) W.Ruland, J.Appl.Cryst. 4, 70 (1971)

(10) W.Ruland, Progr. Colloid & Polym.Sci. 57, 192 (1975)

(11) W.Ruland und W.Wiegand, J.Polym.Sci., Polym.Symp. 58, 43 (1977)

(12) W.Wiegand und W.Ruland, Progr. Colloid & Polym.Sci. 64, 147 (1978)

(13) W.Wiegand und W.Ruland, Progr. Colloid & Polym.Sci. (1979) im Druck

(14) W.Ruland, Faserforschung und Textiltechnik 18 (1966)

(15) G.Knispel, Dissertation, Marburg 1976

(16) J.Rathje, Dissertation, Marburg 1975

(17) R.M.Nicklow und R.A.Young, Phys.Rev. 152, 591 (1966)

(18) A.Guinier, X-Ray Diffraction
W.H.Freeman & Comp., San Francisco 1963, S.192

(19) L.Bohn, Kolloid-Z.Z.Polymere 194, 10 (1964)

(20) R.G.Arridge und P.J.Barham, Polymer 19, 603 (1978)

(21) P.Berticat, B.Ai, H.T.Giam, D.Chatain und C.Lacabonne, Makromol.Chem. 177, 1583 (1976)

(22) K.H.Illers, Kolloid-Z.Z.Polymere 250,

(23) R.Lam und P.H.Geil, Polymer Bulletin 1, 127 (1978)

(24) M.Kakizaki und T.Hideshima, J.Macromol.Sci.-Phys. B8, 367 (1973)

(25) F.C.Strehling und L.Mandelkern, Macromolecules 3, 242 (1970)

(26) K.Mehler, E.W.Fischer und G.F.Schmidt, Vortrag Nr.32 auf der Frühjahrstagung Physik der Hochpolymere der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Bad Nauheim 1978

(27) R.F.Boyer, J.Macromol. Sci.-Phys. B 8, 503 (1973)

(28) P.R.Swan, J.Polym.Sci. 56, 403 (1962)

(29) H.Hendus, unveröffentlicht (1962)

(30) B.Wunderlich und H.Baur, Adv. Polymer Sci. 7, 151 (1970)

(31) E.Krenzer, persönliche Mitteilung

(32) G.Wobser und S.Blasenbrey, Kolloid-Z.Z.Polymere 241, 985 (1970)

(33) C.W.Bunn, Trans. Faraday Soc. 35, 482 (1939)

(34) P.W.Teare, Acta Cryst. 12, 294 (1959)

(35) E.J.Smith, J.Chem.Phys. 21, 2229 (1959)

(36) B.Wunderlich, Macromolecular Physics, Vol. I, New York, London 1973

(37) K.Bergmann, J.Polym.Sci. 16, 1611 (1978)

(38) N.Stribeck und W.Ruland, J.Appl.Cryst. 11, 535 (1978)

(39) W.Pechhold, S.Blasenbrey und S.Woerner, Kolloid-Z.Z.Polymere 189, 14 (1962)

(40) J.B.Lando, H.G.Olf und A.Peterlin, J.Polym.Sci. (A-1) 4, 941 (1966)

(41) J.B.Enns und R.Simha, J.Macromol.Sci.-Phys. B13, 11 (1977)

(42) N.Görlitz, R.Minke und W.Trautvetter, Angew.Makromol.Chem. 29/30, 137 (1973)

(43) T.Takamatsu und E.Fukuda, Polymer J. 1, 101 (1970)

(44) S.Yano, J.Polym.Sci. A2, 1057 (1970)

(45) M.E.Baird und B.W.Delf, J.Mater.Sci. 10, 1248 (1975)

(46)) L.Mandelkern, G.M.Martin und F.A.Quinn, J.Res.Nat.Bur.Stand. 58, 137 (1957)

(47) K.H.Kakutani, J.Polym.Sci. A-2, 8, 1177 (1970)

(48) W.W.Doll und J.B.Lando, J.Macromol.Sci.-Phys. B4, 309 (1970)

(49) C.W.Bunn und H.A.Rigby, Nature 164, 583 (1946)

(50) N.G.McCrum, J.Polym.Sci. 34, 355 (1959)

(51) F.Krum und F.H.Müller, Kolloid-Z.Z.Polymere 164, 81 (1959)

(52) Y.Ohzawa und Y.Wada, Japanese J. Appl.Phys. 3, 436 (1964)

(53) E.S.Clark und L.T.Muns, Z.Krist. 117, 119 (1962)

(54) H.D.Flack, J.Polym.Sci. A2 10, 1799 (1972)

(55) M.Modena, C.Carbuglio und Ragazzini, J.Polym.Sci. B10, 153 (1972)

(56) F.C.Wilson und H.W.Starkweather, J.Polym.Sci., Polym.Phys. Ed.11, 919 (1973)

(57) B.L.Farmer und J.B.Lando, J.Macromol.Sci.-Phys. 11, 89 (1975)

(58) H.W.Starkweather, J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed. 5, 1049 (1974)

(59) D.T.Clark und W.J.Feast, J.Macromol.Sci. - Rev.Macromol.Chem. C 2, 191 (1975)

(60) Wir danken der Firma Hoechst für die Überlassung der Kurven

(61) N.Kahar, R.A.Duckett und I.M.Ward, Polymer 19, 136 (1978)

(62) Wir danken Herrn Dr. K.H.Illers, BASF, für die Aufnahme der DSC-Diagramme.

Lebenslauf

Jürgen Csomor

geb.: 3.1.1940 in Berlin

1964-1967:	Besuch des Hessenkollegs in Kassel
27.Febr.1967:	Reifeprüfung im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig
SS 1967:	Beginn des Studiums (Mathematik / Physik) an der Universität Erlangen-Nürnberg
WS 1967/68:	Beginn des Chemie-Studiums an der Universität Marburg
WS 1969:	Vordiplom im Fach Chemie an der Universität Marburg
Febr.1973:	Fächerprüfung zum Diplom-Chemiker-Hauptexamen an der Universität Marburg
SS 1973-SS 1974:	Anfertigung der Diplomarbeit im Fachbereich Chemie, Fach Organische Chemie, unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. R.W.Hoffmann. Thema: "Diels-Alder-Additionen an 5,5-Dialkoxycyclopentadienen."
28.Juni 1974:	Diplom-Chemiker-Hauptexamen
1974-1975:	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Organische Chemie im Fachbereich Chemie bei Prof.Dr. Hoffmann
1975:	Beginn der vorliegenden Arbeit im Fachbereich Physikalische Chemie, Polymere, bei Prof.Dr. W.Ruland